Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

168. BAND, 1. HEFT

MIT 57 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 5. JUNI 1959)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 168 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 1

Originalabhandlungen

Seite

Blasius, E., und W. Burmeister, Untersuchung der Wackenroderschen Reaktion mit Hilfe der radiopapierchromatographischen Methode. Mit 47 Textabbildungen . . . 1

Tatwawadi, S. V., Colorimetric Titration of Vanadium with Alkaline Ferricyanide . 15

Sonnenschein, W., Bestimmung kleinster Mengen Silicium in Wasser durch Extraktion des Silicomolybdänblaus als Aminsalz mit Chloroform und Photometrierung der Chloroformlösung. Mit 1 Textabbildung 18

Ziegler, M., Die Fällung komplexer Ionen der Übergangsmetalle mit wasserlöslichen Kunststoffen 29

Lassner, E., und R. Scharf, Photometrische Molybdänbestimmung neben Wolfram als Molybdän(V)-ÄDTA-Komplex. Mit 2 Textabbildungen 30

Castiglioni, A., Papierchromatographische Analyse von Oxin-Vioform-Mischungen . 33

Castiglioni, A., Papierchromatographische Trennung von 1- und 2-Aminoanthrachinon 35

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

168. BAND

MIT 139 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, diesen Band, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen
Springer-Verlag OHG / Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften

Inhalt des 168. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Abd El Raheem, A. A., and M. M. Dokhana, The Use of Metomega Chrome Blue BBL as a Metal Indicator and its Application for the Determination of Calcium and Magnesium in Serum 165

Ballczo, H., und M. Hodos, Bemerkungen zur Analytik des Calciumfluorids 161

Blasius, E., und W. Burmeister, Untersuchung der Wackenroderschen Reaktion mit Hilfe der radiopapierchromatographischen Methode. Mit 47 Textabbildungen 1

Castiglioni, A., Papierchromatographische Analyse von Oxin-Vioform-Mischungen 33

Castiglioni, A., Papierchromatographische Trennung von 1- und 2-Aminoanthrachinon 35

Croon, W., und H. Croon, Physikalisch-chemische Meßmethoden zur Ermittlung optimaler Bedingungen in der Papierelektrophorese. Mit 2 Textabbildungen. 115

Čupr, V., und J. B. Pelikán, Messung ohne Eichkurven 321

Datta, S. K., Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid. Part VII. Spectrophotometric Determination of Thorium with Nitroso-SNADNS. With 3 Figures in the Text 347

Datta, S. K., Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis. Part IX. Analytical Reactions of Maleanilic Acids 418

Deshmukh, G. S., and S. V. Tatwawadi, A New Method for the Standardisation of Hypobromite 411

Eberius, E., und H. Bohnes, Verbesserte Herstellung und Haltbarkeit der Karl-Fischer-Lösung. Mit 2 Textabbildungen 330

Fehér, F., S. Eckhard und K. H. Sauer, Die analytische Charakteristik des käuflichen und des gereinigten Schwefels. Beiträge zur Chemie des Schwefels, 54. Mit 8 Textabbildungen 88

Grasshoff, K., und H. Hahn, Über das polarographische Verhalten der Heteropolysäuren des Molybdäns. I. Mitteilung. Zur Polarographie der Molybdatokieselsäure. Mit 11 Textabbildungen 247

Gregorowicz, Z., Beitrag zur colorimetrischen Bestimmung von Nickel mit Dimethylglyoxim. Mit 6 Textabbildungen 241

Jackwerth, E., und H. Specker, Zur Bestimmung von Solvatationszahlen extrahierter anorganischer Verbindungen. Mit 2 Textabbildungen 340

Jordan, K., und W. R. Fischer, Die Bestimmung kleiner Wassergehalte in Aceton und ihre Entfernung. Mit 3 Textabbildungen 182

Kainz, G., und F. Kasler, Gaschromatographische Untersuchung des Azotometergases, das bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas entsteht. Mit 2 Textabbildungen. 425

Lassner, E., und R. Scharf, Photometrische Molybdänbestimmung neben Wolfram als Molybdän(V)-ÄDTA-Komplex. Mit 2 Textabbildungen . . . 30

Lassner, E., und R. Scharf, Zur komplexometrischen Titration von Molybdän. II. Mitteilung 429

Leeb, A. J., und F. Hecht, Die Bestimmung von Kupfer in Stahl, Ferrolegierungen, Aluminium, Chrom, Kobalt, Mangan und Nickel. Extraktionsverfahren mit 2,2′-Dichinolyl. Mit 1 Textabbildung 101

Maurice, M. J., und B. G. Wiggers, Über die Vergleichung der Genauigkeiten von zwei Analysenmethoden 335

Paulig, G., Über eine Methode zur Bestimmung von Alodan-Rückständen in Getreide. Mit 5 Textabbildungen 401

Plaetschke, H., Schnellbestimmung von SO_3 in Aluminiumsulfat 264

Seite

Rao, G. Gopala, and M. Suryanarayana, A new Volumetric Method for the Determination of Molybdenum (VI). Use of Hydrazine Sulphate as Reductant 177
Rao, G. Jagga, and K. Bhaskara Rao, Cerimetric Determination of Mercury(I) 81
Rao, K. Bhaskara, and G. Jagga Rao, Cerimetric Determination of Thallium(I) 83
Rao, V. Pandu Ranga, and G. Gopala Rao, Triphenylmethane Dyes as Oxidation-Reduction-Indicators in Titrations with Cerium(IV)-Perchlorate . 172
Riedel, K., Eine neue maßanalytische Methode zur indirekten Bestimmung von Phosphat mit Äthylendiamintetraacetat 106
Ružička, E., Ascorbinometrische Bestimmung von Resazurin und Resorufin und ihren Derivaten 414
Sant, Suseela B., Electrometric Titration of Alkaline Ferricyanide with Hydrazine Sulfate and Arsenic(III). With 1 Figure in the Text 112
Sen, A. B., and S. Misra, Gravimetric Estimation of Zirconium by m-Ethyl Phenoxyacetic Acid. Part I. 343
Sonnenschein, W., Bestimmung kleinster Mengen Silicium in Wasser durch Extraktion des Silicomolybdänblaus als Aminsalz mit Chloroform und Photometrierung der Chloroformlösung. Mit 1 Textabbildung 18
Spoor, H., und H. Zahn, Eine Methode zur quantitativen papierchromatographischen Bestimmung von sekundären Aminen und Amiden. 17. Mitteilung über Oligomere. Mit 1 Textabbildung 190
Tatwawadi, S. V., Colorimetric Titration of Vanadium with Alkaline Ferricyanide 15
Tewari, S. N., and D. N. Tripathi, Paper Chromatographic Identification of Barbiturates in Toxicological Analysis 86
Tripathi, K. K., and D. Banerjea, Nicotinamidoxime as an Analytical Reagent. Part I. Spectrophotometric Determination of Uranium with Nicotinamidoxime. With 3 Figures in the Text 326
Tripathi, K. K., and D. Banerjea, Nicotinamidoxime as an Analytical Reagent. Part II. Spectrophotometric Determination of Cobalt with Nicotinamidoxime. With 3 Figures in the Text 407
Umland, F., und W. Hoffmann, Über die Verteilung von Metall-8-hydroxychinolinverbindungen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln. V. Oxinate vom Zink, Cadmium und Quecksilber und ihre Koordinationsverbindungen mit Alkoholen und Aminen. Mit 9 Textabbildungen 268
Weinfe, R., und P. Borris, Zur maßanalytischen Bestimmung von Wolfram und Uran 195
Werner, H., Serienbestimmung von Bor in Sedimentgesteinen. Mit 1 Textabbildung 266
Ziegler, M., Die Fällung komplexer Ionen der Übergangsmetalle mit wasserlöslichen Kunststoffen 29

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Spektralanalyse (I. M. Kustanovič; A. C. Menzies). Mit 1 Textabbildung . . 37
Zugabe von Standardsubstanzen bei flammenphotometrischen Analysen (S. Fukushima, K. Yukawa, M. Shigemoto und K. Otozai; S. Fukushima, M. Shigemoto. I. Kato und K. Otozai; S. Fukushima, K. Takahashi, S. Terasaka und K. Otozai) 39
Chromatographische Trennungen mit Hilfe von komplexbildenden Adsorbentien (A. M. Gurvič und T. B. Gapon) 40
Papierchromatographie (L. Peyron; U. Vetsch und H. Lüthi; N. M. Zjuskin; H. T. Gordon; J. Vigne und S. Lissitzky) 40

Seite

Elektrophorese (E. B. L. M. van Nispen tot Pannerden; S. Berlingozzi, G. Rapi und A. Mazza; W. Grassmann und K. Hannig; K. Hannig; I. Brattsten und A. Nilsson) 42
Versuche zur analytischen Verwendung selektiv durchlässiger Membranelektroden (J. S. Parsons) 43
p_H-Messungen unter extremen Bedingungen (K. Schwabe; K. Schwabe; K. Schwabe) 43
Theoretische Zusammenhänge für die Form der Titrationskurven bei der Deadstop-Methode (Sheau-Shya Kao und Kwang-Hsien Hsu). Mit 2 Textabbildungen 44
Apparatur zur coulometrischen Titration (T. Takahashi, E. Niki und H. Sakurai; T. Takahashi, E. Niki und H. Sakurai) 45
Polarographie (R. E. Hamm; T. Takahashi und E. Niki; Y. Yasumori; H. H. Bauer und Ph. J. Elving; H. H. Bauer und Ph. J. Elving; J. van Cakenberghe; D. T. Sawyer, R. L. Pecsok und K. K. Jensen; Y. Israel; H. A. Laitinen, W. S. Ferguson und R. A. Osteryoung; H. A. Laitinen und W. S. Ferguson; H. A. Laitinen und H. C. Gaur; H. A. Laitinen, C. H. Liu und W. S. Ferguson) 46
Theoretische Zusammenhänge bei der voltammetrischen Analyse (G. Mamantov, P. Papoff und P. Delahay) 48
Hochfrequenztitrationen (F. Oehme; A. H. Johnson und A. Timnick; A. H. Johnson und A. Timnick; K. Nakano, H. Tadano und Y. Ohira; J. Hoigné und T. Gäumann) 48
Antimon-Mikroelektrode (L. M. Garcia, W. C. Purdy und J. T. Stock; I. Levin; J. T. Stock und W. C. Purdy; V. P. Dole und N. A. Thorn) . . . 49
Einfach herzustellende Kalomelbezugselektrode (A. S. Landry) 50
Indicatoren (C. Liteanu und I. Máthé; J. Körbl, F. Vydra und R. Přibil; J. Körbl und F. Vydra; H. Diehl und J. L. Ellingboe; J. Körbl, F. Vydra und R. Přibil; M. Effenberger) 50
Säure-Base-Titration (W. E. Miller) 51
Natriumhydrogendiglykolat als Puffersubstanz (D. A. Keyworth und R. B. Hahn) 51
Hydrolyse von Thioacetamid (D. G. Peters und E. H. Swift) 52
Angaben über die günstigsten p_H-Bereiche bei Tanninfällungen (C. Yoshimura und M. Kiboku) 52
Füllvorrichtung für einfache Mikrobüretten (S. Mayer und O. G. Koch) . . 52
Mehrteilige Glasapparatur zur Erleichterung von Tüpfeltesten (V. M. Buchar) 53
Gerät zur Ausführung elektrolytischer Oxydationen und Reduktionen bei kontrolliertem Elektrodenpotential (L. L. Merritt jr., E. L. Martin jr. und R. D. Bedi) 53
Analyse von flüchtigen 2-Komponentenmischungen durch Wärmeleitfähigkeitsmessungen an ihren Dämpfen (H. W. Linde und L. B. Rogers) 120
Gaschromatographie (J. D. Boggus und N. G. Adams; R. Komers, K. Kochloefl und V. Bazant) 120
Papierchromatographie (H. Erbinrg, P. Patt und N. Frey) 121
Zweidimensionale Auftrennung von Substanzgemischen durch Papierchromatographie und nachfolgende Papierelektrophorese (P. Bianchini) 122
Papierelektrophorese (R. A. Brenan; O. P. Foss und B. Andersen). Mit 2 Textabbildungen 122
Titration von Säuren in nichtwäßriger Lösung (R. H. Cundiff und P. C. Markunas; R. H. Cundiff und P. C. Markunas; D. B. Bruss und G. E. A. Wyld; R. H. Cundiff und P. C. Markunas) 123
Schema der qualitativen Analyse (G. B. S. Salaria; G. B. S. Salaria) . . . 124
Quantitative anorganische Analyse (R. E. Coulson) 125
Pyrohydrolyse in der Tüpfelanalyse (F. Feigl, D. Hagenauer-Castro und E. Jungreis) 125
Mikrokristallreaktionen in Schmelzen (I. M. Korenman und V. P. Kutjin; Ph. W. West und L. Granatelli) 126

Seite

Wasserbestimmung durch Hydrolyse von Succinylchlorid (R. Belcher, J. H. Thompson und T. S. West). Mit 1 Textabbildung 126
Indirekte komplexometrische Titrationen von Metallen und organischen Verbindungen nach Reduktion mit flüssigen Amalgamen (W. G. Scribner und Ch. N. Reilley) 127
Adsorptionsindicatoren (F. Sierra und C. Sánchez-Pedreño) 128
Eriochromschwarz A als Indicator (A. A. Abd El Raheem und A. M. Amin) . . 128
Neuer Indicator für die komplexometrische Magnesiumbestimmung (I. S. Mustafin, E. A. Kaškovskaja und A. N. Ivanova) 129
Chloramin T als titrimetrisches Standardreagens (E. Bishop und V. J. Jennings) 129
Oxydation von Oxalatotitankomplexen durch Kaliumpermanganat (A. A. Grinberg und L. V. Šicheeva) 130
Sammeln von Fraktionen konstanten Volumens mit dem Fraktionssammler „Technicon" (J. Moretti und M. Herman) 130
Röntgen-Kleinwinkelstreuung (J. Kahovec und H. Werner) 352
Quantitative infrarotspektroskopische Mikromethode für Substanzproben in der Größenordnung von 10 μg (G. Fabbri; G. Fabbri; C. Bonino und G. Fabbri) 353
Einbringen kleinster Probenmengen in den Strahlengang von IR-Spektralphotometern mit mikroskopischem Zusatzteil (D. A. Clark und A. P. Boer) . . 353
Gaschromatographie (G. W. A. Rijnders; W. L. Jones und R. Kieselbach; C. S. G. Phillips; D. Ambrose, A. I. M. Keulemans und J. H. Purnell; O. Horn, U. Schwenk und H. Hachenberg). Mit 1 Textabbildung . . . 354
Papierchromatographie (H. J. McDonald, L. V. McKendell und E. W. Bermes jr.; H. Berbalk; H. F. Linskens). Mit 1 Textabbildung 356
Eignung von Glasfaserpapier als „Reaktionsgefäß" (V. Prey und A. Kabil) 358
Anwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie (J. Inczédy) . 358
Elektrophorese (L. Auger und G. Boussier). Mit 1 Textabbildung 358
Anwendung von Arsenazoreagens für die Bestimmung verschiedener Elemente (A. F. Kutejnikov) 359
Farbreaktion von 2-(2-Hydroxy-5-methoxyphenylazo)-4-methylthiazol mit verschiedenen Metallionen (T. Yanagihara, N. Matano und A. Kawase) 359
Reinigung von Dithizon bei der Bestimmung von Mikromengen eines Metalls (A. I. Markova) 359

II. Analyse anorganischer Stoffe

Kalium (Z. T. Maksimyčeva und N. Abdusaljamov) 53
Trennung der schweren Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Caesium (F. Modreanu, S. Fişel und A. Carpov; W. Matthias) 54
Kupfer (T. Matsumoto; T. Matsumoto) 54
Potentiometrische Titration von Kupfer, Zink, Cadmium, Nickel und Quecksilber (Ch. N. Reilley und M. V. Sheldon) 54
Bestimmung von Kupfer, Blei, Zinn und Antimon in ein und derselben Lösung (B. Alfonsi) 55
Potentiometrische Titration von Gold (L. Erdey und G. Rády) 55
Cclorimetrische Bestimmung kleinster Mengen Magnesium (H. Ogata und K. Hiroi) 56
Spektralphotometrische Mikrobestimmung von Magnesium und Calcium nebeneinander (V. P. Madhava Menon und M. Sankar Das) 56
Bestimmung von Magnesium, Calcium, Strontium und Barium (J. B. Headridge und R. J. Magee) 57
Trennung und Bestimmung von Barium und Uran (I. I. M. Elbeih und M. A. Abou-Elnaga; I. I. M. Elbeih und A. M. Amin) 57
Zink (R. B. Hahn und F. M. Shellington; C. E. P. Jeffreys und E. H. Swift) 58
Trennung des Zinks von den Kationen der 2. und 3. analytischen Gruppe mit Anionenaustauschern (M. N. Zvereva) 58

Seite

Fällung von Cadmiumsulfid mit Thioacetamid (D. F. Bowersox und E. H. Swift) . . . 58
Bildung von Quecksilbermolybdat in saurer Lösung (C. M. Gupta und R. S. Saxena) . . . 59
Bor (H. Inuma, T. Yoshimori und H. Takeuchi; B. M. Maslennikov und L. V. Romanova) . . . 59
Aluminium (R. T. Iwamoto; M. Perkins und G. F. Reynolds) . . . 59
Fluorbestimmung in den Fluoriden der Seltenen Erden (Ch. V. Banks, K. E. Burke und J. W. O'Laughlin; J. C. Warf, W. D. Cline und R. D. Tevebaugh; C. D. Susano, J. C. White und J. E. Lee jr.) . . . 60
Thoriumbestimmung durch Fällung mit Natriumbenzolsulfinat (I. P. Alimarin und S. S. Alikberov) . . . 60
Uran (J. Korkisch, A. Farag und F. Hecht; E. Hahofer und F. Hecht; T. W. Steele; H. W. Bertram, M. W. Lerner, G. J. Petretic, E. S. Roszkowski und C. J. Rodden; I. P. Alimarin, E. P. Nikolaeva und G. I. Malofeeva; P. J. Antikainen; H. Weisz) . . . 61
Papierchromatographische Trennung von Uran, Vanadium und Eisen (Ju. V. Moračevskij, M. N. Gordeeva und T. E. Kruglova) . . . 63
Vergleichende Untersuchung der photometrischen Methoden zur Galliumbestimmung (D. P. Ščerbov und A. I. Ivankova) . . . 64
Polarographische Schnellbestimmung von Indium (S. P. Buchman, M. V. Nosek und M. T. Kozlovskij) . . . 65
Cyanide (A. A. Schilt) . . . 65
Polarographische Bestimmung geringer Zinnmengen (S. Kallmann, R. Fiu und H. Oberthin) . . . 66
Bericht über die Bestimmung von Blei und Wismut, von Eisen und Mangan und von Magnesium und Beryllium (I. I. M. Elbeih und M. A. Abou-Elnaga; I. I. M. Elbeih; I. I. M. Elbeih und A. M. Amin; I. I. M. Elbeih und M. A. Abou-Elnaga) . . . 66
Photometrische Bestimmung des Zirkoniums (V. Gopalakrishna und Bh. S. V. Raghava Rao) . . . 67
Fällung von Zirkoniumphosphat und Trennung Zirkonium-Titan (A. K. Babko und M. I. Štokalo; N. S. Poluektov, L. I. Kononenko und T. A. Suričan) . . . 67
Bestimmung von Hydrazin (B. R. Sant) . . . 68
Spektralphotometrische Bestimmung von Nitrat und Nitrit (H. Hamaguchi, R. Kuroda und S. Endo) . . . 68
Colorimetrischer Nachweis von Arsen (J. T. Stock und L. M. Garcia). Mit 1 Textabbildung . . . 68
Photometrische Mikrobestimmung von Antimon (H. Gotô und Y. Kakita; H. Gotô und Y. Kakita) . . . 68
Gravimetrische Bestimmung von Wismut (D. R. Bomberger) . . . 69
Photometrische Bestimmung von Tantal, Bor, Indium und Rhenium nach vorhergehender Extraktion (N. S. Poluektov, L. I. Kononenko und R. S. Lauer) . . . 69
Trennung von Te^{IV} und Te^{VI} (M. Inarida) . . . 70
Papierchromatographische Trennung von Polonium-210, Wismut-210, Tellur-127, -129 und Selen-75 (C. E. Crouthamel und C. Gatrousis) . . . 70
Chelatometrische Titration von Molybdän und Wolfram (J. Kinnunen und B. Wennerstrand) . . . 71
Gravimetrische Bestimmung von Wolfram neben Molybdän (A. Claeys) . . . 71
Argentometrische Mikrobestimmung von Fluorid (L. Erdey, L. Mázor und M. Pápay; L. Mázor) . . . 71
Coulometrische Bromatbestimmung (G. M. Arcand; R. P. Buck und E. H. Swift; G. M. Arcand und E. H. Swift) . . . 72
Amperometrie von Jodid und Chlorid (M. M. Nijland und P. J. H. Eggels; H. A. Laitinen, W. P. Jennings und T. D. Parks) . . . 72
Amperometrische Titration von Mangan(II) mit Natriumhexacyanoferrat(II) (I. L. Teodorovič und M. K. Abramov) . . . 73

Seite

Spektralphotometrische Kennziffern von Eisen(II)-komplexen mit 2,2′-Dipyridyl und dessen 4,4′-disubstituierten Derivaten (W.M. Banick jr. und G.F. Smith) 73
Colorimetrischer Nachweis und Bestimmung von 2- und 3wertigem Eisen (G. Gopala Rao und V. Narayana Rao; G. Gopala Rao und V. Madhusudana Rao). Mit 1 Textabbildung 73
Chromatographische Trennung von Eisen(III) und Kobalt(II) (I. A. Koršunov, A. I. Subbotina und V. I. Gnezdov) 74
Photometrische Bestimmung von Kobalt, Nickel, Palladium, Silber und Ruthenium (J. Xavier und P. Rây; G. H. Ayres und F. Young) 75
Platinmetalle (F. E. Beamish; S. S. Berman und R. Ironside; A. G. Marks und F. E. Beamish; S. S. Berman und W. A. E. McBryde; J. E. Currah, W. A. E. McBryde, A. J. Cruickshank und F. E. Beamish; A. D. Maynes und W. A. E. McBryde; R. R. Barefoot und W. J. McDonnell und F. E. Beamish; S. S. Berman und W. A. E. McBryde; M. Lederer) . . 76
Maßanalytische Bestimmung von Kalium, Rubidium, Caesium, Thallium(I) und Ammonium (B. Sen) 198
Nachweis des Magnesiumions mit N-Arylchinocyanin-Farbstoffen (S. A. Babenko) 199
Anwendung von Murexid als Reagens für die photometrische Bestimmung des Zinks (V. N. Tolmačev und O. M. Kiržner) 200
Spektrophotometrische Methode zur Mikrobestimmung von Cadmium (P. Chavanne und C. Geronimi; F. P. Dwyer) 200
Borsäure (V. A. Griso und Je. N. Poluektova) 200
Volumetrische Bestimmung von Aluminium (H. L. Watts) 201
Uran (V. A. Michailov; V. I. Kuznecov; S. P. Onosova und V. E. Dmitriev) 201
Bestimmung von Uran, Vanadium, Molybdän und Wolfram (M. Kiboku und C. Yoshimura) 202
Photometrische Bestimmung des Galliums mit Gallion (G. G. Karanovič, L. A. Ionova und B. L. Podolskaja; A. M. Lukin und G. B. Zavarichina) 203
Flammenphotometrische Bestimmung von Indium (P. T. Gilbert jr.; H. Lundegårdh) 203
Bestimmung von Germanium mit Quercetinsulfonsäure (T. Kanno) 204
Spektralphotometrische Zinnbestimmung mit Phenylfluoron (C. L. Luke; M. Ishibashi, T. Shigematsu, Y. Yamamoto und Y. Inoue) 204
Zusammensetzung und Dissoziationskonstante des Antimon-Tartratkomplexes (H. Gotô und J. Kobayashi) 204
Anwendung des Verfahrens der Zusätze bei der titrimetrischen Bestimmung des Wismuts (P. N. Kovalenko; R. Ehrenfeld; H. Krause; H. Kubina und J. Plichta) 205
Amperometrische Bestimmungsmethode von Mikrogrammengen Sulfidschwefel (L. Levin und W. B. Swann) 205
Pyrolytische Methode zur Abtrennung des Fluors von anorganischen Verbindungen (R. H. Powell und O. Menis) 206
Bestimmung kleiner Mengen Fluorwasserstoff mit Titanchromotrop-Reagens (M. D. Skanavi) 206
Bestimmung von Chlorit und Hypochlorit nebeneinander (P. A. Epik und A. I. Oročko; I. E. Flis und M. K. Binjaeva) 206
Jodid (G. Asensi-Mora; J. K. Johannesson) 207
Chromatographische Trennung von Rhenium und Wolfram (D. I. Rjabčikov und L. V. Borisova) 207
Eisen (Ju. I. Usatenko und M. A. Vitkina; Y. Oka und S. Matsuo) 208
Papierchromatographische Trennung der Kationen des Eisens und Kupfers in Gegenwart großer Mengen von Kohlenhydraten (V. F. Oreško und Z. I. Genserovskaja) 208
Kobalt (R. N. Golovaty, V. V. Oščapovskij und N. N. Chudjakova) . . . 209
Trennung von Kobalt und Zink nach der Amalgammethode (G. N. Babkin; P. P. Cyb) 209
Radiometrische Titration von Nickel und Silber (U. Stürzer; A. Benedetti-Pichler) 209

Seite

Spektrophotometrische Bestimmung von Palladium (A. K. Majumdar und M. M. Chakrabartty) 210
Chromatographische Methode zur quantitativen Trennung von Makromengen der nichtflüchtigen Platinmetalle Platin, Palladium, Iridium und Rhodium (D.B. Rees-Evans, W. Ryan und R. A. Wells) 210
Kupfer (T. Yanagihara, N. Matano und A. Kawase; S. A. Kiss) 360
Maßanalytische Bestimmung von Silber (S. V. Suryanarayana, A. K. Bose und H. N. Das Gupta) 360
Magnesium (V. I. Kuznecov, L. M. Budanova und L. A. Nenaševa; A. S. Babenko) 360
Spektrochemische Bestimmung von Barium und Strontium (R. J. Grabowski und R. C. Unice) 362
Bor (E. Bovalini und M. Piazzi; J. A. Gautier und P. Pignard; E. Bovalini und M. Piazzi; M. Pesez; E. Bovalini und A. Casini; K. W. Puphal, J. A. Merrill, G. L. Booman und J. E. Rein; L. Ja. Markovskij und G. V. Kaputovskaja) 362
Bestimmung von Mikromengen Cer(III) (S. Misumi, T. Taketatsu und Y. Ide) 364
Trennung des Thoriums von Titan, Zirkonium und anderen Begleitelementen durch Fällung aus homogener Lösung (F. V. Zaikovskij und L. I. Gerchardt; F. V. Zaikovskij und L. I. Gerchardt) 364
Uran (K. Györbiró; Je. S. Preženal'skij, Je. R. Nikolaeva und N. I. Udal'cova) 365
Differentialphotometrische Bestimmung von Titan in Gegenwart von Niob (R. A. Guedes de Carvalho) 366
Phosphate (H. Hettler; E. Thilo und Mitarb.; J. R. van Wazer und E. Karl-Kroupa; A. E. R. Westman und J. Crowther; H. Remy und H. Falius; M. Matsubara) 366
Polarographische Bestimmung von Antimon (D. Weiss; D. Cocci; J. Doležal und P. Beran; D. Weiss) 367
Trennung von Niob und Zirkonium mit seleniger Säure (I. P. Alimarin und E. I. Stepanjuk) 368
Sulfatbestimmungen (W. M. Shaw) 368
Colorimetrische Bestimmung von Chrom (P. D. Blundy) 368
Chromometrische Bestimmung des sechswertigen Molybdäns mit Wolfram- und anderen Elektroden (A. I. Busev und Li Gyn) 369
Analyse wäßriger Lösungen von Chloriten und Chlordioxyd (Š. S. Ščegol'; J. F. Haller und S. S. Fistek) 370
Hydrozinometrische Bestimmung von Bromat- und Oxalationen (L. Szekeres, L. G. Molnár und M. Nagy; L. Szekeres, E. Sugár und É. Pap) 370
Bestimmung von Jodat und Perjodat nebeneinander (L. Szekeres, M. Rády und E. Kardos; L. Szekeres, M. Rády und E. Kardos) 371
Photometrische Spurenbestimmung von Mangan mit Leukomalachitgrün (S. H. Yuen) 371
Eisen (J. E. Banks; H. Hashitani und K. Motojima; K. Motojima) 371
Nickel (P.-E. Wenger, D. Monnier und I. Kapétanidis; P. D. Blundy und M. P. Simpson) 372
Untersuchung perchlorsaurer Auflösungen von Rhodium(III)-hydroxyd (S. K. Shukla) 373
Bestimmung von Palladium mit Dimethylglyoxim oder Chinaldinsäure (P. F. Lott, R. K. Vitek und K. L. Cheng) 373

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Apparatur zur Halbmikro- und Mikrobestimmung von aktivem Wasserstoff in organischen Verbindungen (M. Souček) 211
Kohlenstoffbestimmung in organischen Substanzen nach der maßanalytischen Bariumcarbonatmethode (R. Belcher, J. H. Thompson und T. S. West; R. Belcher, J. H. Thompson und T. S. West) 211

Seite

Stickstoff (I. K. H. Otter; S. Mizukami, K. Miyahara und K. Numoto; W. E. Dickinson; A. Steyermark, B. E. McGee, E. A. Bass und R. R. Kaup) 211
Mikromethode zur Bestimmung von Phosphor in organischen Verbindungen (R. Belcher und A. M. G. MacDonald; W. Hempel) 213
Mikrobestimmung von Sauerstoff in organischen Verbindungen (J. P. Dixon; W. Zimmermann) 213
Submikromethode zur Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen (R. Belcher, R. L. Bhasin, R. A. Shah und T. S. West) 214
Schnellmethode zur Bestimmung von Jod in organischen Verbindungen (W. Kirsten und S. Ehrlich-Rogozinsky; E. Abramson und E. Kahane) 214
Betrachtungen über die quantitative organische Mikroanalyse (J. A. Kuck) . 433
Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff (G. Ingram; W. M. Hazenberg; J. Körbl; J. Körbl und K. Blabolil; E. Pella; W. Zimmermann). Mit 2 Textabbildungen 433
Bestimmung von Fluor in der quantitativen organischen Mikroanalyse (T. S. Ma) 434
Mikrobestimmung von Chlor in perchlorierten Verbindungen (J. Estevan und J. Serra). Mit 1 Textabbildung 435

2. Qualitative und quantitative Analyse

Schnelle Verbrennung von organischen Verbindungen (I. K. H. Otter) . . . 215
Pyrohydrolytische Spaltungen organischer Verbindungen (F. Feigl) 215
Farbreaktionen ungesättigter organischer Verbindungen (L. Rosenthaler; K. Kobert) 215
Bestimmung von gesättigten Kohlenwasserstoffen (J. C. S. Wood, C. C. Martin und M. R. Lipkin) 217
Farbreaktionen von Alkoholen und Ketonen mit fuchsinschwefliger Säure (L. Rosenthaler) 217
Sulfhydrylgruppen (E. Roberts und G. Rouser; N. M. Alexander) 217
Bestimmung organischer Sulfide (A. Ja. Aarna und Ch. A. Silland) 218
Titration sekundärer Amine und Mercaptane (E. P. Przybylowicz und L. B. Rogers) 218
Untersuchungen über die Basizität neutraler Stickstoffbasen und einer Reihe von Anionbasen (C. A. Streuli) 219
Auftrennung von Gemischen aus aliphatischen Monoaminen, Diaminen oder Polyaminen (E. J. Herbst, D. L. Keister und R. H. Weaver) 219
Polarographische Bestimmung von primären Aminen neben sekundären und tertiären Aminen (N. F. Alekseev) 219
Titration von Alkylphosphiten (A. Yarden und C. Eger) 220
Bestimmung kleiner Mengen Tetramethylphosphoniumchlorid (J. Kolmerten und J. Epstein; S. R. Dickmann und R. H. Bray; C. J. Anderson und R. A. Keeler) 220
Maßanalytische Bestimmung einiger organischer Chlorosilane (T. Takiguchi; K. Gingold und E. G. Rochow) 221
Nachweis und Bestimmung gesättigter aliphatischer Carbonylverbindungen in Gemischen (K. J. Monty; L. A. Jones, J. C. Holmes und R. B. Seligman) 221
Polarographische Bestimmung von Wasserstoffperoxyd, Formaldehyd und Acetaldehyd (S. Sandler und Y.-H. Chung) 222
Bestimmung von Formaldehyd und Acetaldehyd (S. L. Tompsett; R. I. Cox; D. C. Smith; S. L. Tompsett und D. C. Smith) 223
Bestimmung kleiner Mengen von Acetaldehyd (S. Bose; J. Rakshit) 223
Nachweise für Nitrile und Amide (S. Trofimenko und J. W. Sease) 224
Bestimmung einfacher aliphatischer Nitrile (D. H. Whitehurst und J. B. Johnson) 224
Verfahren zur potentiometrischen Bestimmung von Acrylnitril (A. P. Terentev, S. I. Obtemperanskaja und M. M. Buzlanova) 225
Organische Säuren (A. Liberti, G. P. Cartoni und U. Pallotta; A. Liberti; R. Jolivet; F. Feigl und C. Stark-Mayer; G. J. Lawson und R. D. Hartely; A. R. S. Kartha und R. Narayanan; P. A. Levene und C. J. West; A. R. S. Kartha) 225

Seite

Nachweis chromatographisch getrennter Carbonsäureester (F. B. O'Neal und J. Carlton) 227
Spezifische Methode zur Bestimmung von Formiat bei Gegenwart von Salzen anderer organischer Säuren (S. Bose) 228
Neue Methode zur Bestimmung des Acetylierungsgrades (H. W. Kircher; C. K. Rosenbaum und J. H. Walton; E. L. Whitford; J. R. Proffit, H. M. Graham, E. R. Purchase und R. C. Blume) 228
Differentialthermoanalyse von Fetten (H. Lavery) 229
Analyse einiger Säurechloride des Phosphors (E. L. Gefter) 230
Trennung und Identifizierung einiger Isothiocyanate (S. Fişel, F. Modreanu und A. Carpov; S. Fişel, F. Modreanu und A. Carpov) 230
Untersuchungen zur Polarographie des Thioharnstoffes (C. J. Nyman und E. P. Parry) 230
Papierchromatographischer Nachweis von Cyanamid, Dicyandiamid und ähnlichen Verbindungen (E. Hofmann und A. Wünsch) 230
Bestimmung von Brenztraubensäure (M. Ja. Beljaev) 231
Bestimmung von Diäthylmalonat in Gegenwart von substituierten Malonsäureestern und von Diäthylmonoalkylmalonaten in Gegenwart von disubstituierten Malonestern (H. E. Zaugg und F. C. Garven) 231
Vereinfachung der Bestimmung von Maleinhydrazid (S. Shimomura) 231
Ausschaltung von Fehlern bei der Bestimmung von Uronsäuren (D. M. W. Anderson) 232
Bestimmung von kleinen Resorcinmengen (J. Davídek und O. Manoušek) . . 232
Methode für den papierchromatographischen Nachweis phenolischer Verbindungen (E. Hofmann und G. Hoffmann; F. Reindel und M. Hardt) . . 232
Bestimmung der Dehydracetsäure (M. Kukal-Belohlavy und L. Schmid) . 233
Bestimmung von 1,-ωDihydroxypolyäthylenoxyden (R. Neu; R. Neu) . . . 233
Amine (W. W. Wendlandt; L. C. Howick und R. T. Pflaum; W. W. Wendlandt; A. G. Ostroff, L. Eyring und R. T. Sanderson; W. W. Wendlandt und R. Dunham) 283
Bestimmung von Nitroäthan und Hydroxylamin nebeneinander (P. Veteš-ník und S. Havel) 284
Nachweis von Caprolactam (K. Czerepko und H. Sikorska-Tomicka) . . . 284
Analyse von Gemischen der isomeren Xylole und Äthylbenzol (Ja. I. Leitman und M. S. Pevzner) 285
Coulometrische Bestimmung von Styrol und Methyloleat nebeneinander (F. Čůta und V. Klozar; R. J. Myers und E. H. Swift) 286
Spektralphotometrische Bestimmung des komplexbildenden Agens in polynitroaromatischen Molekularverbindungen (L. H. Klemm, J. W. Sprague, H. Ziffer und B. I. Macgowan) 286
Polarographische Untersuchungen an N-Nitrosodimethylanilin (V. N. Dmitrieva und V. D. Bezuglyj) 286
Chromatographische Trennung einiger aromatischer Mono- und Dicarbonsäuren (J. Franc) 287
Nachweis von Hydroxyphenyl-benzo-γ-pyronen (R. Neu) 287
Polarographische Bestimmung einiger 2-Äthylanthrachinonderivate (L. M. Štifman, S. V. Sjavcillo und L. G. Kurjakova) 288
Titration von Methylenblau und Indigocarmin (M. Munemori). Mit 1 Textabbildung 288
Bestimmung von Cyclohexanon in Gegenwart anderer Ketone (A. S. Maslennikov) 288
Reaktionen von 2-Nitroindantion-1,3 mit Indolen und Carbazol (G. Ja. Vanag und M. A. Mackanova) 289
Titration der Benztriazole (C. Hennart und E. Merlin) 289
Nachweis und Bestimmung von Pyridin und seinen Derivaten mit Cyanid und Chloramin T (W. Nielsch; W. Nielsch; W. Nielsch) 289
Titration von organischen Basen (M. Pernarowski und D. W. Blackburn; W. Seaman und E. Allen) 291

Seite

Nachweis von Shikiminsäure (M. K. Gaitonde und M. W. Gordon; J. A. Cifonelli und F. Smith) 291
Quantitative Trennung und Bestimmung verschiedener Alkoxylgruppen (H. Kratzl und K. Gruber; Vertalier-Martin; A. T. James und A. J. P. Martin) 435
Bestimmung organischer Persäure, Diacylperoxyd, Alkylhydroperoxyd, Dialkylperoxyd und organischer Säure nebeneinander (L. Horner und E. Jürgens) 436
Nachweis und Bestimmung von Hydroperoxyden neben Dialkylperoxyden und Ozoniden in ungesättigten Fettsäuren und ähnlichen Verbindungen (R. T. Holman, C. Nickell, O. S. Privett und P. R. Edmondson) . . . 436
Bestimmung der primären, sekundären und tertiären Aminogruppen nebeneinander (G. D. Galpern und N. N. Bezinger; Ch. B. Wagner, R. H. Brown und E. D. Peters) 437
Untersuchungen über die Papierchromatographie der Fettsäuren (H. P. Kaufmann und E. Mohr; H. P. Kaufmann und W. Nitsch) 438
Bestimmung von Uronsäuren (S. A. Barker, A. B. Foster, I. R. Siddiqui und M. Stacey; R. M. McCready, H. A. Swensen und W. D. Maclay). Mit 1 Textabbildung 438
Identifizierung von Alkylarylsulfiden (J. Gasparič, M. Večeřa und M. Jureček) 439
Bestimmung von p-Nitroäthylbenzol sowie von p-Nitroacetophenon (J. Neumann, V. Štěpánková und Z. Aunický) 440
IR-Analyse der p- und m-Chlorbenzotrifluoride (M. Iwasaki, H. Muramatsu und R. Kojima) 440
Bestimmung von 2-Naphtholsäuren durch Titration mit Jodlösung (M. Matrka und F. Navrátil) 440
Papyrographische Trennung cyclischer Fettsäuren (H. P. Kaufmann und M. M. Deshpande; W. Matthias) 441
Bestimmung von Cyclohexanon und Cyclohexanol nebeneinander (A. S. Maslennikov) 441

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Spektralphotometrische Bestimmung von Calcium in Zuckersäften (N. A. Ramaiah, Vishnu und R. K. Chaturvedi; N. A. Ramaiah und Vishnu) . . 78
Papierchromatographische Untersuchung der Zucker im Malzextrakt (J. Büchi und R. Gräub; M. Somogyi; N. Nelson) 78
Bestimmung des Eigehaltes in Teigwaren (R. Alliot; H. Hadorn und R. Jungkunz) 79
Zusammensetzung des Weinhefeöls (J. Schneyder) 79
Papierelektrophorese von Eierproteinen (D. Hellhammer und O. Högl) . . . 79
Vitamin C-Bestimmung in Fruchtsäften (K. Damaschke). Mit 1 Textabbildung 80
IR-spektroskopische Untersuchungen an Butter und Margarine (H. Lück und H. Kühn) 80
Bestimmung der schwefligen Säure in Lebensmitteln (J. F. Reith und J. J. L. Willems). Mit 1 Textabbildung 292
Feststellung der Wasserverteilung in Butter (M. E. Schulz und E. Voss) . . . 293
Nachweis der Verwendung von verdorbenem aber regeneriertem Schweineschmalz (R. Grau und A. Mirna) 293
Polarimetrische Stärkebestimmung in Wurstwaren (J. R. Fraser und D. C. Holmes) 293
Quantitative Analyse von Aminosäuregemischen aus Nahrungsmittelproteinen (D. S. Bidmead und F. J. Ley; S. Moore und W. H. Stein) 294
Beurteilung der Löslichkeit von Milchpulver (A. Rouquette und J. Dumain) 294
Überprüfung der bisherigen Methoden zur Bestimmung chlorhaltiger Extraktionsmittelrückstände in coffeinfreiem Kaffee (H. Hadorn und H. Suter; J. Deshusses und P. Desbaumes) 295

Seite

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft (M. Katz, H. P. Sanderson und M. B. Ferguson; T. E. Burke und H. K. Southern; L. Jenšovsky; V. P. Vendt und T. A. Lebedeva; E. Sawicki, T. W. Stanley und T. R. Hauser; E. Š. Gronsberg; I. B. Kogan; M. A. Trocenko und V. P. Vendt) 130
Apparatur zur kontinuierlichen amperometrischen Bestimmung von Ozon in Stickstoff (E. V. Kasatkin) 133
Chromatographische Analyse von Gasgemischen aus Kohlenwasserstoffen sowie Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoffmonoxyd, Kohlendioxyd und Sauerstoff (V. A. Sokolov und L. P. Kuzmina) 133
Wasser, Abwasser (R. Briggs, G. V. Dyke und G. Knowles; W. A. Moore, F. J. Ludzack und C. C. Ruchhoft; F. W. Bertram, O. T. Carlisle, J. E. Murray, G. W. Warren und C. H. Connell; A. A. Bylinkina). Mit 1 Textabbildung 134
Spurenbestimmung von Eisen in metallischem Kupfer (H. Diehl und E. B. Buchanan jr.) 135
Photocolorimetrische Siliciumbestimmung in Kupferlegierungen (E. I. Nikitina) 135
Spektralanalyse von Beryllium (P. M. Poljakov, A. K. Rusanov und I. M. Bloch). Mit 1 Textabbildung 136
Polarographische Bestimmung von Indium in Zinklegierungen (G. F. Reynolds und H. I. Shalgosky) 137
Analyse ternärer Legierungen von Plutonium, Molybdän und Uran (G. Phillips, J. Woodhead und E. N. Jenkins; D. H. F. Atkins und E. N. Jenkins; G. Phillips) 137
Bestimmung von Cadmium in reinem Indium- oder Thalliummetall (V. A. Nazarenko und G. V. Fljantikova) 138
Bestimmung kleiner Mengen Sauerstoff in Titan (M. Codell und G. Norwitz) 139
Zirkoniumlegierungen (J. T. Porter II; W. D. Mackintosh und R. E. Jervis) 139
Photometrische Curcuminmethode zur Bestimmung von Spuren Bor in Silicium (C. L. Luke und S. S. Flaschen). Mit 2 Textabbildungen 140
Bestimmung von Silicium in Antimon, Gallium, Indium und Thallium hoher Reinheit (V. A. Nazarenko und G. V. Fljantikova) 141
Bestimmung von Phosphor in Vanadium und Vanadiumpentoxyd (V. G. Gorjušina und E. Ja. Birjukova-Gajlis) 143
Bestimmung von Mikromengen Titan in Niob (Ju. A. Černichov, S. G. Melamed und B. M. Dobkina) 143
Spektralanalytische Bestimmung von Silicium, Aluminium und Eisen in aluminothermisch dargestelltem Chrom (Ja. M. Kalinskij) 143
Eisen, Stahl (W. D. Nordling; K. I. Ionova und S. A. Genšaft; G. A. Ljušin; E. S. Kudelja; M. Ziegler, O. Glemser und A. v. Baeckmann; M. Ziegler, O. Glemser und A. v. Baeckmann; J. I. Peterson, F. A. Melnick und J. E. Steers jr.; W. G. Smiley; A. I. Lazarev und V. I. Lazareva; I. M. Issa, M. Hamdy und A. el Hadidy) 143
Bestimmung von Spuren Bor in Nickel (C. L. Luke; C. L. Luke; C. L. Luke und S. S. Flaschen) 147
Spanlose Eisen-, Kobalt- und Kupferbestimmung in metallischem Nickel (G. V. Loškareva) 148
Spektrographische Lithiumbestimmung in Mineralien (R. Cyprès und R. Wollast) 148
Colorimetrische Thalliumbestimmung mit Brillantgrün in Gesteinen und Erzen (N. T. Voskresenskaja; N. T. Voskresenskaja) 149
Colorimetrische oder flammenphotometrische Bestimmung von Fe, Mn, SiO_2, P, CaO, MgO, Al_2O_3, TiO_2, Cu, Cr und Pb in Erzen und ähnlichen Stoffen aus einer einzigen Einwaage (A. Neuberger, E. Schöffmann und K. Herkenhoff) 150
Nachweis organischer Verbindungen in marinen Ablagerungen (M. A. Plunkett; W. L. Orr und J. R. Grady) 151

Seite

Spektralanalytische Bestimmung von Calcium und Silicium in Hochofenschlakken (R. I. Petuchova) 152
Polarographische Schnellbestimmung von Mangan in Ferromangan und in Manganschlacke (T. Dōno, K. Morinaga, T. Nomura und G. Nakagawa; I. M. Kolthoff und J. I. Watters) 152
Bestimmung von freier Schwefelsäure in Kesselablagerungen (Ju. M. Kostrikin und V. A. Rumjanceva) 153
Glas (F. Hegemann und L. Süss; F. Hegemann, W. Hert und W. Schmidt) 153
Spektralanalytische Bestimmung von Lithium und Natrium in Laugen (V. S. Komissarenko) 154
Polarographische Bestimmung von Eisenspuren in analytisch reinem Natriumchlorid, Kalium- oder Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat (K. Sugihara und T. Saito) 155
Bestimmung von aktivem Chlor in Chlorkalk (G. V. Zavarov) 155
Spektralphotometrische Bestimmung von Cer in Präparaten von Lanthan, Neodym und Praseodym (B. M. Dobkina und T. M. Maljutina; G. Telep und D. F. Boltz) 155
Bestimmung von Spuren von Molybdän und Wolfram in Titanweiß (L. G. Stonhill) 156
Bestimmung von Phosphorsäure in Superphosphaten mit Hilfe von Ionenaustauschern (I. G. Lakomkin) 156
Spektrochemische Bestimmung von Niob und Titan in technischer Tantalsäure (K. Jordan und K. Picard) 157
Colorimetrische Bestimmung von Selenspuren in Schwefelsäure (T. Danzuka und K. Ueno) 157
Bestimmung von Rhenium in molybdänhaltigen Produkten (B. N. Ranskij). 157
Wasserbestimmung in flüssigem Fluorwasserstoff (N. S. Nikolaev und I. F. Alenčikova) 158
Spektralanalytische Bestimmung von Kobalt in Nickelverbindungen und von Nickel in Kobaltverbindungen (G. Ja. Fateeva) 158
Papierchromatographischer Nachweis und halbquantitative Bestimmung kleiner Vanadiumgehalte in Böden (H. Agrinier) 158
Bestimmung von Propylen in der Äthylen- und Äthan-Äthylenfraktion (K. A. Goldbert und A. V. Alekseeva) 234
Bestimmung des Phosphorgehaltes in festen Brennstoffen (W. Radmacher und W. Schmitz) 234
Photometrisches Verfahren zur Bestimmung von Schwefel in Kohlen und Humussäuren (M. N. Ahmed und G. J. Lawson) 235
Bestimmung der Säure-, Ester- und Jodzahl in Braunkohlenbitumenstoffen (I. A. Chrizman, V. E. Bonveč und E. M. Bejzerov) 235
Bestimmung von Ketonen, Estern, Säuren, die bei der Oxydation von Paraffinen in flüssiger Phase auftreten (I. V. Berezin und G. B. Meluzova) 236
Polarographische Bestimmungsmethode von Thiophen und von aromatischen Sulfiden in Petroleumölen (H. V. Drushel und J. F. Miller) 237
Histochemischer und papierchromatographischer Nachweis von Inhaltsstoffen der Kartoffelknolle (T. Breyhan, F. Fischnich und F. Heilinger) . . . 237
Bestimmung der Sulfhydryl- und Disulfidgruppen in intakter Wolle (J. P. E. Human; W. Stricks, I. M. Kolthoff und N. Tanaka) 237
Spektrophotometrische Bestimmung der gesamten Kohlenhydrate (B. R. Hewitt) 238
Bestimmung des Zinks in Pflanzenaufschlüssen (T. L. Yuan und J. G. A. Fiskell; J. H. Yoe und R. M. Rush; T. L. Yuan und J. G. A. Fiskell; J. H. Yoe und R. M. Rush; R. H. Maier und J. S. Bullock) 238
Bestimmung von Diäthyl- und Dibutylphthalat in Treibmitteln (G. Norwitz) 240
Atmosphärische Luft (W. Pilz; W. Pilz) 296
Gaschromatographische Untersuchung von 9 Mercaptanen und 8 Sulfiden (Ch. F. Spencer, F. Baumann und J. F. Johnson) 286
Wasser, Abwasser (D. N. Fogg und N. T. Wilkinson; V. I. Kuznecov, L. G. Loginova und G. V. Mjasoedova; K.-H. Strackenbrock) 297

Seite

Flammenphotometrische Silberbestimmung in Kupfer (N. McN. Galloway) . 298
Bestimmung von Mikrogrammengen Wismut in Silber (M. Ishibashi, T. Nagai, T. Fujinaga und W. Funasaka) 298
Trennung von Zink in Aluminium- und Kupferlegierungen (M. Freegarde) . 299
Bestimmung von Lanthan in Plutonium (K. S. Bergstresser) 299
Bestimmung kleiner Beimengungen von Indium in Germaniummetall (V. A. Nazarenko, Je. A. Birjuk und R. V. Ravickaja) 300
Spektrographische Untersuchungen von Blei, Wismut und Zinn auf geringe Gehalte an Fremdmetallen (I. G. Judelevič und V. G. Kovaleva) . . . 300
Fehlerhafte Stickstoffwerte in Titanlegierungen (J. D. Hobson und D. Swinburn) 301
Photometrische Wolframbestimmung in Titan, Zirkonium und ihren Legierungen (D. F. Wood und R. T. Clark) 301
Mikrobestimmung von Zinn in Zirkonium- (und anderen Nichteisen-)Legierungen (F. E. Huber jr., D. L. Chase und E. J. Center; C. C. Miller und L. R. Currie). Mit 1 Textabbildung 302
Polarographische Bestimmung von Zinn neben Blei in Erzen (D. Weiss; D. Cozzi; D. Weiss) 374
Polarographische Bestimmung von Blei in Erzen (D. Weiss; D. Weiss). . . 375
Schnellmethode zur Bestimmung des Wassergehaltes in Rückständen, Bleicherden und festen Brennstoffen (H. Piffko und H. Heerwig; G. N. Podbel'skij und O. V. Budrina) 375
Röntgenographische Bestimmung der Aromatgrößenverteilung in einem Vitrit und seinen Extraktionsprodukten (W. Ruland und T. Tschamler; R. Diamond; W. Ruland) 375
Erdöl (A. R. Javes und C. Liddell; E. Terres, K. Esser und C. Schott; E. Terres; S. S. Kurz und A. C. Ward; H. J. Coleman, C. J. Thompson, C. C. Ward und H. T. Rall) 376
Bestimmung von Phosphor in Gasolin (E. R. Fett und G. Matsuyama) . . . 377
Polarographische Benzolbestimmung in technischen Benzinen (V. Šedivec; V. Šedivec) 378
Flammenphotometrische Bestimmung von Bor in Schmierölen (B. E. Buell) 378
Bestimmung der monomeren Zucker in Hydrolysaten von gebleichter und ungebleichter Holzcellusose (D. F. Durso und J. C. Paulson) 379
Konzentrationsermittlung von hochpolymeren Verbindungen in stark verdünnter Lösung (J. Gaynor und S. M. Skinner) 380
Bestimmung von freiem Formaldehyd in Thioharnstoff-Formaldehydkondensationsprodukten (K. Dušek) 380
Anwendung der Gaschromatographie zur qualitativen Untersuchung von Lösungsmitteln für Kunststoffklebstoffe und Lacke (J. Haslam und A. R. Jeffs) 381
Nachweis von Spuren monomerem Acrylnitril in Industriewaren, Nahrungsmitteln, Luft und biologischem Material (J. M. Štepánek und V. M. Črená) 381
Bestimmung von Beimengungen an Alkoholen und Phenolen in siliciumorganischen Verbindungen, die Äthoxy-, Methoxy- und Phenoxygruppen enthalten (A. P. Krešков und V. A. Bork; A. P. Krešков, V. A. Bork und V. T. Šemjatenkova) 382
Bestimmung von Wasser in Glycerin (D. Chapman und J. F. Nacey) 382
Colorimetrische Eisenbestimmung in Gelatine (J. Beneš) 382
Bestimmung von Schwefel und Halogenen in Schädlingsbekämpfungsmitteln (E. J. Agazzi, E. M. Fredericks und F. R. Brooks) 383
Spektralphotometrische Bestimmung von Hexachlorophen und Bithionol in festen und flüssigen Seifen, Emulsionen und Stäubemitteln (H. J. van der Pol; R. F. Childs und L. M. Parks) 383
Bestimmung von Diphenylamin im Pulver (L. Marvillet und J. Tranchant) 384
Bestimmung von Pentaerythrittetranitrat und Cyclotrimethylentrinitramin (J. Staněk und J. Vacek; D. J. Kouba, R. C. Kicklighter und W. W. Becker) 384

Seite

Nachweis für die Anwesenheit cancerogener Kohlenwasserstoffe in neutralen Tabakrauchkondensaten (A. Pietzsch; A. Pietzsch und M. Büchner; F. Lickint, M. Büchner, A. Pietsch und C. Brehmer; A. Pietsch) . . . 385
Papierchromatographischer Nachweis von Butan-2,3-dion, Pentan-2,3-dion und Glyoxal in Form ihrer Dinitrophenylhydrazonderivate in Zigarettenrauch (I. Martin) . . . 385
Bestimmung von 3,4-Benzpyren in Tabak und Tabakrauch (H. R. Bentley und J. G. Burgan; C. F. Sharman und W. G. Iles) . . . 385
Mikrocolorimetrische Bestimmung von Chininsäure in Tabak (M. Nagasawa; R. A. Cartwright und E. A. H. Roberts) . . . 386
Bestimmung der Flavonide im Tabak (M. K. Mikhailov) . . . 387
Wasser, Abwasser (M. Bastick und H. Guérin; G. S. Bien; G. R. Tallon und R. D. Hepner) . . . 442
Bestimmung von Zinkoxyd in Zinkstaub (C. G. Taylor; G. H. Osborn) . . . 444
Bericht über die bisher gebräuchlichsten Magnesiumbestimmungsverfahren in Aluminiumlegierungen (R. C. Jackson, W. Stross und L. H. Wadsworth; J. C. Sergeant; E. A. Gilbert) . . . 444
Komplexometrische Bestimmung von Eisen und Aluminium in Eisen-Aluminiumbronzen (M. I. Rozenberg) . . . 445
Analyse der Arsenide von Indium oder Gallium, der Antimonide von Indium, Rhenium oder ähnlicher Metalle (Ju. A. Černichov und T. V. Čerkašina) 445
Bestimmung von Uran, Zirkonium, Magnesium und Eisen in Wismutlegierungen (K. W. Kirby und R. H. A. Crawley) . . . 445
Spektrographische Bestimmung von Verunreinigungen in elementarem Tellur (I. G. Judelevič und V. G. Kovaleva) . . . 446
Eisen, Stahl (M. D. E. Jonckers und A. Daniëls; R. Breckpot; L. N. Pljuščeva; V. A. Mčedlišvili; P. Klinger und W. Koch; G. R. Fitterer; Ju. T. Lukaševič-Duvanova; L. N. Lapin und N. V. Reis; S. Meyer und O. G. Koch; I. Bozsai und E. Kopócsy) . . . 447
Bestimmung von Spuren Zink in Eisenmetallen (J. Migeon) . . . 450
Bestimmung kleiner Gehalte von Antimon, Zinn und Arsen in Ferrowolfram (H. Gotô, Y. Kakita und M. Sase; H. Gotô und Y. Kakita; H. Gotô und Y. Kakita; Y. Kakita) . . . 451
Polarographische Bestimmung von Kupfer und Eisen nebeneinander in Nickel, Aluminium und ihren Salzen (J. Doležal und J. Novák; J. Doležal und P. Hofmann) . . . 451
Spektralanalytische Bestimmung von Calcium, Magnesium, Aluminium, Silicium und Zinn im affinierten Platin und Palladium (S. A. Borovik, A. V. Babaeva, N. I. Ušakova und R. I. Rudij; S. A. Borovik und T. F. Borovik-Romanova) . . . 452
Spezialapparatur für Schnellanalysen von abgebauten Erzen mittels γ-Strahlung (L. N. Posik und I. M. Tenenbaum) . . . 452
Bestimmung des Urangehaltes von Gesteinen (E. Upor, L. Fekete und Gy. Nagy) . . . 453
Photometrische Bestimmung kleiner Mengen Wolfram in Erzen und ähnlichem Material (J. B. Pollock) . . . 453
Bestimmung der Kieselsäure in natürlichen Silicaten, wie Feldspäten, Kaolin, Ton, Chamotteerden (I. A. Voinovitch; J. A. Brabson und Mitarb.; M. Armand und J. Berthoux; H. N. Wilson; I. Sajó; P. Longuet und L. Burglen; W. E. Bunting; A. M. Morand und L. Kiehl) . . . 454
Thorium- und Uranbestimmung in Sandsteinen (V. I. Kuznecov, G. I. Malofeeva und I. V. Nikol'skaja) . . . 454
Bestimmung von Thorium und Uran in Monazitsand (I. I. M. Elbeih und M. A. Abou-Elnaga; I. I. M. Elbeih und M. A. Abou-Elnaga). Mit 2 Textabbildungen . . . 455
Isotopische Zusammensetzung des Bleigehalts von Manganknollen (T. J. Chow und Ch. R. McKinney) . . . 457
Bestimmung kleiner Uranmengen in Kalisalzen nach dem Fluorescenzverfahren (A. M. Ušakovo) . . . 458

Seite

Bestimmung von Uran in Uranhexafluorid (C. A. Kienberger) 458
Untersuchungen von Bodenauszügen (G. Gettkandt; H. Kick; L. Karbach) 459
Bestimmung des zwei- und dreiwertigen Titans in Schlacken, die metallisches und zweiwertiges Eisen enthalten (L. I. Veselago; L. I. Veselago) . . . 460
Abtrennung und Bestimmung kleiner Mengen von Calcium und Magnesium aus konzentrierten Lösungen von Natriumchlorid (T. Takagi und H. Imoto) 461
Maßanalytische Schnellbestimmung von Natriumnitrat, Natriumnitrit, Chrom und Eisen in geschmolzenen Ätzalkalien als Beizen für Eisen und Stahl (M. Mukaewaki) 461
Betriebskontrolle von Zinkphosphatierungsbädern (F. J. Armson) 461
Radiochemische Bestimmung von Ionium in fluorierten uranhaltigen Lösungen (F. L. Moore) 461
Radiochemische Bestimmung von Neptunium-239 und von Plutonium-239 in Uranylsulfatlösungen und Kühlmantellösungen homogener Reaktoren (F. L. Moore) 462
Analyse von Borfluorborat-Kupfer-Elektrolyten (E. N. Lukašova, N. M. Baram und V. G. Kuknecova) 463
Bestimmung von zweiwertigem neben vierwertigem Zinn in alkalischen Verzinnungsbädern (K. F. Gudymenko, M. U. Belyj und M. A. Skačko) . . 464
Papierchromatographische Bestimmung geringer Kupfermengen in landwirtschaftlichen Erzeugnissen (I. K. Citovič) 464
Kondensierte Gleichstrombogenentladung für die spektrochemische Analyse von pflanzlichen Materialien (H. E. Braun) 464

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Bestimmung von Phenothiazinverbindungen (G. Dušinský) 158
Glykoside (A. Persson; H. A. D. Jowett und C. E. Potter; K. Murai; K. J. Harkiss und G. J. Rigby; L. C. Craig, W. Hausmann, E. H. Ahrens und E. J. Harfenist) 159
Alkaloide (H. Schindler) 160
Quantitative Bestimmung von Rohfett in Rohdrogen (Y. Okazaki) 303
Therapeutisch verwendete Salpetersäureester und ihre quantitativen Bestimmungsmöglichkeiten (P. Frauch und A. Bürgin) 303
Sichtbarmachung von Barbituraten bei der Papierchromatographie (V. Jokl und E. Janečková) 304
Bestimmung von Sulfapyridin, Sulfaisoamidin und Sulfadiazin (J. D. Voorhies und R. N. Adams; R. N. Adams und J. D. Voorhies) 304
Bestimmung von Prednison in Tabletten (H. P. Deys und J. A. C. van Pinxteren) 304
Antibiotica (M. Vuilleumier und L. Anker; F. Yokoyama und L. G. Chatten; Ha. Ikeda und Hi. Ikeda; K. Tsuji und Hi. Ikeda; D. Doskočilová) 305

4. Analyse von biologischem Material

Bestimmung von Natrium im Knochen durch Neutronen-Aktivierungsanalyse (R. Druyan, Th. G. Mitchell und E. R. King) 307
Bestimmung von Magnesium in roten Blutkörperchen (R. Carubelli, W. O. Smith und J. F. Hammarsten; B. Zak, W. M. Hindman und M. Fisher) 307
Eine Mikrobestimmung von Thorium in verschiedenen organischen Materialien (S. Higashi) 307
Automatische, schnelle, genaue und empfindliche Titration von Chlorid in biologischem Material (E. Cotlove, H. V. Trantham und R. L. Bowman) 308
Bestimmung des Bromidspiegels in kleinsten Serummengen (H. S. Jones und M. L. Terry) 308
Gesamt-Jodbestimmung im Blutserum (H. Spitzy, M. Reese und H. Skrube) 308
Bestimmung von Meprobamat in Urin (E. S. Harris und J. J. Reik) 309

Seite

Aminosäuren (J. M. Calvo und A. S. Ruiz; M. M. Tuckerman, R. A. Osteryoung und F. C. Nachod; M. M. Tuckerman, R. A. Osteryoung und F. C. Nachod; O. Mikeš und V. Holeyšovský; O. Mikeš; D. B. Coult; J. E. Page) 310

Serumelektrophorese (C. F. Cohn und W. Q. Wolfson; J. J. Downs, E. Geller, K. D. Lunan und L. T. Mann jr.; W. P. Jencks, E. L. Durrum und M. R. Jetton; N. Ressler, N. A. Nelson und H. D. Oster) 312

Elektrophoretische Trennung von Hämoglobinen und von Serumproteinen (B. Zak und T. L. Jarkowski; B. Zak und K. M. Sun) 313

Bestimmung von Adrenalin und verwandten Verbindungen (G. L. Ellman; S. Roston; T. B. B. Crawford und W. Law; T. B. B. Crawford und Outschoorn) 313

Papierchromatographische Trennung der Gesamtlipoide des Blutserums (M. Cormier und P. Jouan; J. L. Delsal; B. Swahn; E. Chargaff, C. Levine und C. Green; Č. Michalec) 315

Isolierung und Reinigung der Gesamtlipoide aus tierischen Geweben (J. Folch, M. Lees und G. H. Sloane Stanley; J. Folch, S. Arsove und J. A. Meath) 315

Qualitative Bestimmung von Phosphatiden durch Papierchromatographie (U. Beiss und O. Armbruster) 315

Steroide (V. P. Hollander und J. Vinecour; A. Zaffaroni und R. B. Burton; I. R. Bush; J. W. Goldzieher und P. K. Besch; J. Barrollier und J. Heilmann; H. Langecker; A. M. Bongiovanni und W. R. Eberlein; W. M. Allen) 316

Cholsäurederivate (G. Johansson, K. J. Karrman und A. Norman; K. J. Karrman und G. Johansson; F. Baumann und W. J. Blaedel; G. A. Howard und A. J. P. Martin) 318

Quantitative Bestimmung von Cardenolid- und Digitanolverbindungen (K. Repke; M. Pesez) 319

Bestimmung der Wirksamkeit von Insulin (J. Bouman und J. D. H. Homan; A. Leight und M. V. Simpson; G. Wolff; R. Bastian, R. Weberling und F. Palilla; C. F. Hiskey; C. F. Hiskey, J. Rabinowitz und I. G. Young) 320

Colorimetrische Schnellmethode zur Bestimmung von Tocopherol und Tocopherolacetat im Plasma (G. Rindi) 320

Absorptionsspektren von ikterischen Seren und künstlichen Bilirubin-Eiweißgemischen (R. Bourrillon) 320

Photometrische Serumeisenbestimmung (G. R. Kingsley und G. Getchell; W. N. M. Ramsay; H. L. Rosenthal, M. L. Pfluke und L. Jud) 387

Bestimmung von Serumeisen und der Eisenbindungskapazität (R. J. Henry, Ch. Sobel und N. Chiamori; P. Trinder; I. Kaldor; T. Peters, T. J. Giovanniello, L. Apt, J. F. Ross und A. P. Trakas) 387

Bestimmung der Cerebroside in Plasma (E. Svennerholm und L. Svennerholm ; E. Svennerholm und L. Svennerholm) 388

Bestimmung des Harnstoffs im Harn (I. S. Roizman) 389

Colorimetrische Bestimmung von Aminosäuren (M. Wiewiórowski, J. Przybylska und Z. Kocialkowski) 389

Bestimmung von Fibrinogen und γ-Globulin (N. S. Rafferty, A. G. Tyrol jr. und I. A. Parfentjev) 390

Bestimmung der Gesamtproteine in der Cerebrospinalflüssigkeit (W. W. Tourtellotte, J. A. Parker, R. E. Alving und R. N. de Jong) 390

Bestimmung der Proteinfraktionen in der Rückenmarksflüssigkeit durch Elektrophorese auf Papier (D. S. Geller und Ju. K. Smirnov) 391

Papierelektrophoretischer Nachweis und quantitative Veränderungen von Präalbumin (F. W. Aly und K. H. Niederhellmann; H. E. Schultze, M. Schonenberger und G. Schieck; P. Grabar) 391

Nachweis von Sulfomucopolysacchariden (M. Piette und C. Piette) 391

Bestimmung von Dehydroepiandrosteron im Harn (M. F. Jayle und D. Malassis; W. H. Allen, S. J. Haywards und A. Pinto; M. F. Jayle und O. Crépy) 392

Seite

Prothrombin (Je. L. Beljaewa und V. A. Gavrilova; N. A. Erykalov; A. P. Ryžova; V. Je. Kizina) 393
Chromatographische Isolierung von Plasma-Prothrombin- und trans-α-Glucosylase (K. D. Miller; W. H. Seegers, E. C. Loomis und J. M. Vandenbelt; W. H. Seegers) 394
Unterscheidung der verschiedenen biologischen normalen und pathologischen Porphyrine (L. Eriksen) 394
Bestimmung des direkt mit Alkohol fällbaren Bilirubins und der so nicht fällbaren Fraktion aus Serum (A. Pittera; A. Pittera) 394
Bestimmung von Histamin in Blut und Harn (H. Dunér und B. Pernow; H. Dunér und B. Pernow) 395
Spektralphotometrische Analyse der Purine und Pyrimidine von Nucleinsäuren (C. F. Emanuel und I. L. Chaikoff; H. S. Loring, J. L. Fairley, H. W. Bortner und H. L. Seagram) 396
Untersuchung von Harnsteinen (A. Preito und J. Mosquera) 396
Identifizierung von Meprobamat durch Chromatographie (A. Fiori und M. Marigo; C. Riebeling; R. H. Reitsema; E. Demole; J. G. Kirchner, J. M. Miller und G. J. Keller) 397
Quantitative Bestimmung von Sialinsäure in biologischem Material (L. Svennerholm; L. Svennerholm) 397
Quantitative Bestimmung von N-Acetylneuraminsäure und N-Glykolylsialinsäure (E. Svennerholm und L. Svennerholm) 398
Enzymnachweis mit der chromatographischen Pinselmethode (M. Rhodewald; L. Zechmeister und M. Rhodewald; M. Rhodewald und L. Zechmeister; R. J. Barnett und A. M. Seligman) 399
Übersicht über Möglichkeiten zur Gewinnung von Enzymen und ihre analytische Verwendung (G. de la Fuente) 399
Bestimmung von Aldolasedehydrase, Milchsäuredehydrase, Äpfelsäuredehydrase in menschlichem Blutserum und verschiedenen Organteilen von Albinoratten (L. Petronio und S. Sartori; F. H. Bruns und W. Jacobs; F. Wroblewski; F. Wroblewski und J. S. la Due; F. Wrorlewski, P. Ruegsegger und J. S. la Due) 399
Berichtigungen (E. Stengel und G. Riemer; W. Radmacher und A. Hoverath) 400

Namen- und Sachverzeichnis 465

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

Untersuchung der Wackenroderschen Reaktion mit Hilfe der radiopapierchromatographischen Methode

Von
E. Blasius und W. Burmeister

Mit 47 Textabbildungen

(Eingegangen am 11. November 1958)

Die Verfolgung des zeitlichen Ablaufs chemischer Umsetzungen kann auf verschiedenen Wegen vorgenommen werden. Verwendet man die üblichen klassischen Methoden, z. B. die Fällung usw., so ist hiermit oft ein Abbruch der Reaktion verbunden. Demgegenüber haben Untersuchungen auf physikalisch-chemischer Grundlage den Vorzug, daß zu jedem beliebigen Zeitpunkt gemessen werden kann und ein störender Eingriff in die Reaktion vermieden wird. Voraussetzung ist jedoch, daß die betrachteten physikalischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten bekannt und genügend gegeneinander differenziert sind. Häufig sind diese Voraussetzungen nicht gegeben.

In diesen Fällen kann die Papierchromatographie mitunter mit Erfolg eingesetzt werden. Sie gestattet die Trennung kleinster Substanzmengen. Durch die Entnahme geringer Proben wird der Reaktionsablauf nicht gestört. Mit Hilfe von Radioindicatoren kann die Erfassungsgrenze um Zehnerpotenzen herabgesetzt werden. Die Papierchromatogramme werden radiometrisch ausgewertet, wobei Aktivitätsverteilungskurven erhalten werden. Aus den jeweiligen Aktivitätsanstiegen (Spitzen) kann man auf die relativen Mengenverhältnisse schließen.

Ein Beispiel für die Leistungsfähigkeit dieser als Radiopapierchromatographie bezeichneten Methode stellt die folgende Untersuchung über den Verlauf der Wackenroderschen Reaktion dar.

Der Mechanismus dieser Reaktion ist recht unübersichtlich und bisher noch nicht völlig geklärt. Umstritten ist insbesondere, welches labile Primärprodukt entsteht und welche Polythionsäure zuerst gebildet wird. Nach Basset u. Durrant[1] bildet sich Trithionsäure über mehrere instabile Zwischenprodukte. Häufig werden diese Auslegungen vereinfacht wiedergegeben[3]. Danach bildet sich primär Sulfoxylsäure, die mit schwefliger Säure zu Trithionsäure reagiert. Diese wird dann durch Schwefel zu Tetra-, Penta- und Hexathionsäure aufgebaut.

Stamm u. Goehring[7] nehmen an, daß sich primär thioschweflige Säure bildet, die mit schwefliger Säure zu Tetra- und mit Thioschwefelsäure zu Hexathionsäure reagiert. Beide unterliegen dem Sulfitabbau, so daß sich ein Gleichgewicht zwischen Tri-, Tetra-, Penta- und Hexathionsäure einstellt. Schmidt u. Heinrich[5] halten die Polysulfanmonosulfonsäuren, die durch Aufspaltung der zuerst gebildeten

S_8- bzw. S_6-Ringmoleküle mittels schwefliger Säure entstehen, für das Schlüsselprodukt der Wackenroderschen Reaktion. Die Sulfanmonosulfonsäuren setzen sich durch eine Kondensation bzw. eine Komproportionierung zu den Polythionsäuren um, die dann dem Sulfitabbau unterliegen.

Mit der radiopapierchromatographischen Methode gelingt es, den zeitlichen Auf- und Abbau der verschiedenen Schwefelverbindungen direkt sichtbar zu machen.

1. Versuchsanordnung und Apparaturen

Zur Verwendung gelangte ^{35}S in Form von H_2S und SO_2. In der ersten Versuchsreihe wurde aktive schweflige Säure vorgelegt und H_2S im konstanten Strom eingeleitet. In den folgenden Versuchsreihen wurde H_2SO_3 vorgelegt und zuerst H_2S^* im Stickstoffstrom und danach H_2S aus dem Kippschen Apparat eingeleitet.

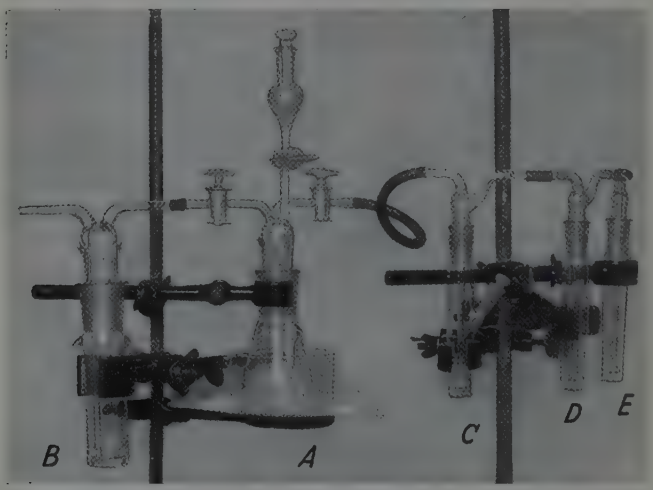


Abb. 1. Apparatur zur Darstellung der Wackenroderschen Flüssigkeit

Zur Darstellung der aktiven schwefligen Säure wurde aus einem berechneten Gemisch $Na_2S^*O_3/Na_2SO_3$ Schwefeldioxyd in Freiheit gesetzt, in der Kühlfalle auf $-3°$ C vorgekühlt und in der zweiten Kühlfalle durch ein Aceton-Kohlensäureschnee-Gemisch ausgefroren. Die Entfernung der restlichen SO_2-Mengen geschah durch einen schwachen N_2-Strom. Anschließend wurde durch Verdünnen mit Wasser eine gesättigte Lösung an schwefliger Säure hergestellt.

Ausgangsprodukt des aktiven Schwefelwasserstoffs war $Na_2S^*O_4$ (unter Zusatz von Na_2SO_4 als Trägersubstanz). Nach Reduktion mit metallischem Kalium[6] wurde aus dem gebildeten Sulfid der Schwefelwasserstoff mit Phosphorsäure in Freiheit gesetzt (Teil *A*, Abb. 1). Die Überführung in das Reaktionsgefäß mit Entnahmestutzen (*C*) geschah durch einen Reinstickstoffstrom, der durch einen Blasenzähler (*B*) ging. (*C*) und auch (*E*) waren mit je 10 ml an SO_2 gesättigter wäßriger Lösung beschickt. Eine Erwärmung des Darstellungsgefäßes (*A*) beschleunigte die Freisetzung des Schwefelwasserstoffs. (*E*) ist ein zweites Reaktionsgefäß. Es ist

über eine Waschflasche (*D*), die ein Zurücksteigen der Flüssigkeit verhindert, an (*C*) angeschlossen. (*E*) dient lediglich dazu, etwaige entweichende aktive Verbindungen zurückzuhalten.

Während der Reaktion erfolgte eine Probeentnahme im Abstand von 5, 10 bzw. 15 min und anschließend eine papierchromatographische Trennung der gebildeten Komponenten nach einem Verfahren von POLLARD, MCOMIE u. JONES[4].

Für die Trennung wurde eine Anordnung benötigt, die ein Auftragen der Substanz *während* der absteigenden Wanderung des Laufmittels gestattete. Verwendet wurde eine entsprechend abgeänderte Desaga-Entwicklungskammer Nr. 310. Der Tubusdeckel wurde durch eine mit Löchern versehene Glasplatte ersetzt. Entsprechend wurde an der Stützleiste des Glasrohrgestelles eine leicht angewinkelte Parallelleiste angebracht.

Es wurde jeweils 1 μl Lösung auf den nassen Papierstreifen (Schl. & Sch. 2043 Mgl, Dimensionen 40 × 500 mm) aufgetragen. Die Laufzeit betrug 30 Std. Da das Verfahren eine Ermittlung der R_B-Werte ausschließt, wurden die Laufstrecken der einzelnen Substanzen auf die zurückgelegte Wegstrecke einer Verbindung, hier $Na_2S_2O_3$, bezogen. Zur Bestimmung der so erhaltenen R_B-Werte wurden hergestellte reine Polythionsäuren[3] zusammen mit Thiosulfat auf dem Chromatogramm laufen gelassen und mit Silbernitrat entwickelt.

Ein Gemisch sämtlicher Polythionsäuren, einschließlich der Thioschwefelsäure sowie Gemische von Thioschwefelsäure mit jeder einzelnen Polythionsäure wurden auf dem Papier getrennt, ohne daß irgendwelche Umsetzungen nach der Auftragung zu bemerken waren. Weiterhin spricht die Tatsache, daß auf den Aktivitätsverteilungskurven ausgeprägte Spitzen auf einem konstanten Untergrund erhalten wurden, gegen eine Gleichgewichtsverschiebung während des Trennprozesses.

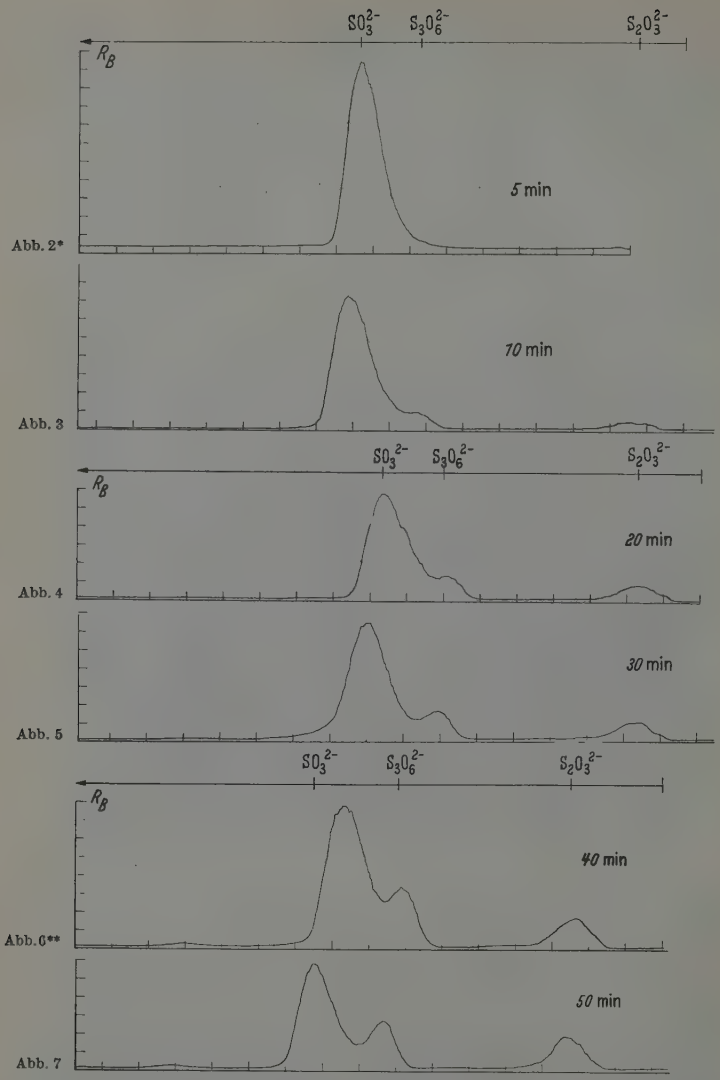
Bei Sekundärreaktionen auf dem Papier würde infolge der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit die neu gebildete Komponente der entsprechenden Substanz mit einer Verzögerung hinterherlaufen. Es würden Schwanzbildungen auftreten.

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit Geräten der Fa. Friesecke & Höpfner. Verwendet wurden das große Strahlungsmeßgerät FH 49, der Radiopapierchromatograph FH 452 mit einer Blende von 1,5 mm und der Linienschreiber PC 120.

2. Vorlage von aktiver schwefliger Säure ($H_2S^*O_3$)

Bei der Einleitung von H_2S in S^*O_2 hat jedes Molekül Polythionsäure mit der gleichen Wahrscheinlichkeit eine bzw. zwei aktive Sulfitgruppen eingebaut. Die gemessene Aktivität (Imp/min) der entsprechenden Komponenten gibt daher annähernd deren Konzentration wieder. Die Ausgangsaktivität betrug 5 mC S^*O_2, die Einleitungsgeschwindigkeit des Schwefelwasserstoffs 0,5 Bläschen/sec. Vorgelegt wurden 10 ml gesättigter H_2SO_3/H_2SO_3. Die Abb. 2—21 zeigen die erhaltenen Aktivitätsverteilungskurven, d. h. das Absinken der Sulfitkonzentration, den Aufbau der Trithionsäure und der Thioschwefelsäure und die anschließende Bildung der höheren Polythionsäuren. Zeitlich nacheinander sind zu beobachten:

Das Absinken der Sulfitkonzentration (Abb. 2 u. 3), der Beginn der Bildung der Trithionsäure (Abb. 4) und der Thioschwefelsäure (Abb. 3 bis 5), die kontinuierliche Erhöhung der Trithionsäure- und der Thioschwefelsäurekonzentration (Abb. 6—10), der Beginn der Bildung von Tetrathionsäure (Abb. 11 u. 12), das Verschwinden der Sulfitkonzentration



* Auf Abb. 2 sind die Startlinie und ein Teil des Chromatogramms versehentlich abgeschnitten.

** Das scheinbare Ansteigen der Sulfitkonzentration erklärt sich durch ungenaue Dosierung.

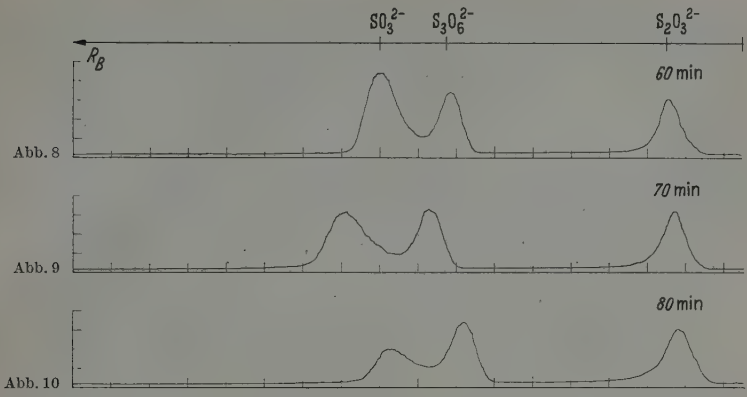


Abb. 8

Abb. 9

Abb. 10

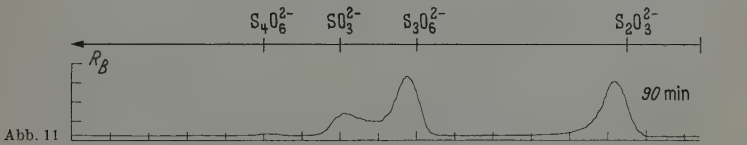


Abb. 11

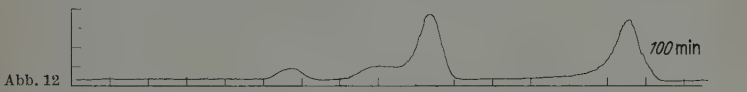


Abb. 12

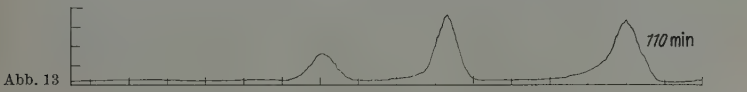


Abb. 13

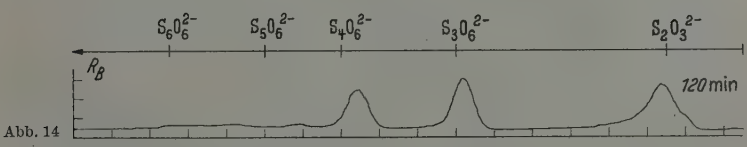


Abb. 14

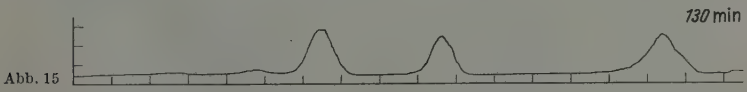


Abb. 15

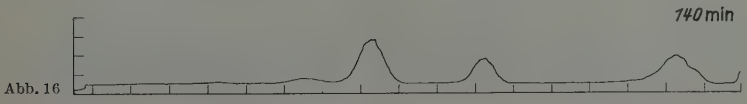


Abb. 16

(Abschluß der ersten Phase der Wackenroderschen Reaktion) (Abb. 13), der Beginn der Bildung von Pentathionsäure (Abb. 14—16) und

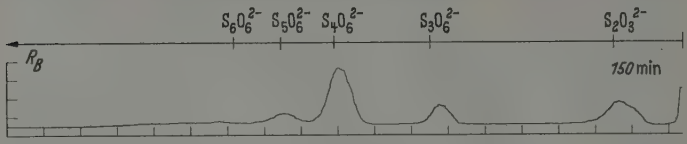


Abb. 17

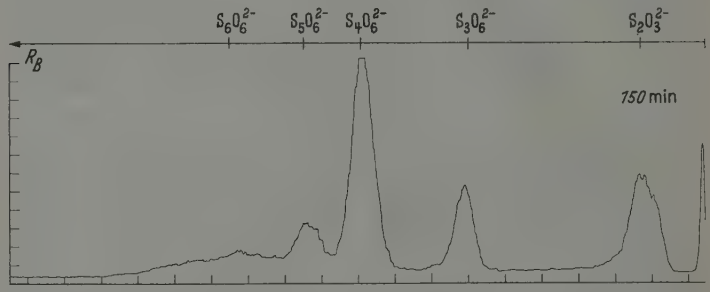


Abb. 18*

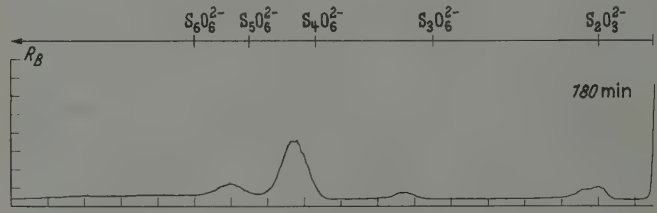


Abb. 19*

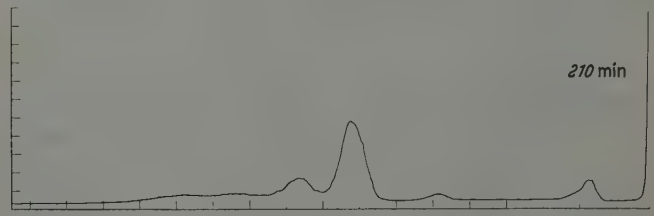


Abb. 20*

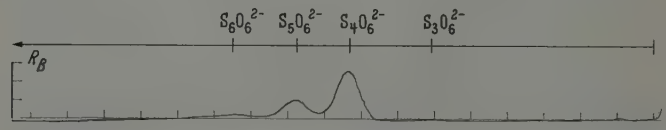


Abb. 21

* Der steile Anstieg der Aktivität auf der Startlinie rührt von ausgeschiedenem aktivem Schwefel her.

Hexathionsäure (Abb. 17). Abb. 18 zeigt die Aktivitätsverteilungskurve Abb. 17 bei einer geringeren Untersetzung der Impulse, so daß die Bildung der Hexathionsäure deutlicher sichtbar wird.

Ein weiteres Ansteigen der Hexathionsäurekonzentration ist jedoch nicht feststellbar. Eher könnte man annehmen, sie sei gegen Ende der Reaktion wieder verschwunden (Abb. 19 u. 20).

Nach Beendigung der Wackenroderschen Reaktion wurden durch einen lebhaften N_2-Strom gelöste Gase (H_2S bzw. SO_2) ausgetrieben. 2 Tage danach wurde eine Probe auf dem Papierstreifen laufen gelassen (Abb. 21). Man erkennt, daß wieder Spuren von Hexathionsäure vorhanden sind, dagegen ist die Thioschwefelsäure verschwunden.

3. Einleitung von aktivem Schwefelwasserstoff (H_2S^*)

Besonders interessante Ergebnisse gibt die Verwendung von trägerarmem Schwefelwasserstoff, wenn dieser zusammen mit N_2 gleich zu Beginn eingeleitet wird (Vorreaktion), H_2S^* ist, gemessen an der insgesamt aufzuwendenden Menge an Schwefelwasserstoff, verschwindend gering. Es werden sich ein, höchstens zwei aktive Verbindungen bilden. Dann wird die Wackenrodersche Reaktion unterbrochen, weil kein H_2S^* mehr zur Verfügung steht. Wird jetzt inaktiver Schwefelwasserstoff eingeleitet (Hauptreaktion), so kann die Neubildung von Komponenten auf den Aktivitätsverteilungskurven nicht mehr verfolgt werden. Es wird lediglich der Werdegang der primären aktiven Schwefelverbindungen sichtbar. Auf diesem Wege sind demnach differenziertere Aussagen über die Reihenfolge der nacheinander entstehenden Komponenten zu erhalten. Insbesondere kann nachgewiesen werden, daß als erste faßbare Verbindung die Trithionsäure und danach erst Thioschwefelsäure entsteht.

In der Tabelle sind die verschiedenen Versuchsbedingungen gegenübergestellt.

Tabelle

Versuchsreihe	Ausgangsaktivität	Vorreaktion		Hauptreaktion		Menge an zugesetztem Träger in Form von Na_2SO_4
		Dauer	Einleitungsgeschwindigkeit	Dauer	Einleitungsgeschwindigkeit	
	mC	Minuten	Bl/sec	Minuten	Bl/sec	mg
A (Abb. 22—25)	1	25	2	210	2	20
B (Abb. 26—29) u. 34—45)	2 infolge Verluste jedoch geringer	90	0,5	210	0,5	50
C (Abb. 30—33)	2	60	2	210	2	50
D (Abb. 46, 47)	2	60	0,5	210	0,5	50

Eine Auswahl der erhaltenen Aktivitätsverteilungskurven wird im folgenden näher diskutiert.

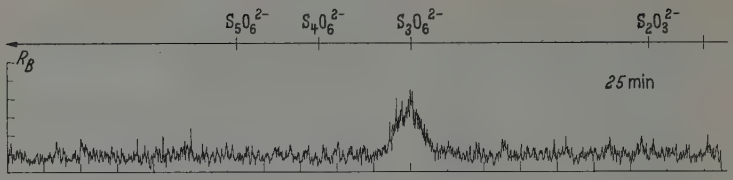


Abb. 22

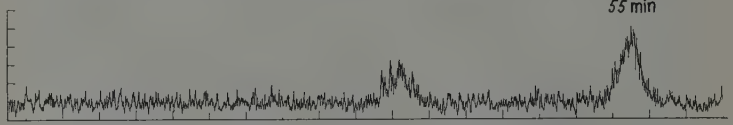


Abb. 23

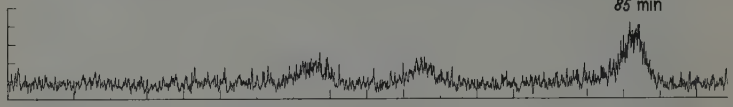


Abb. 24

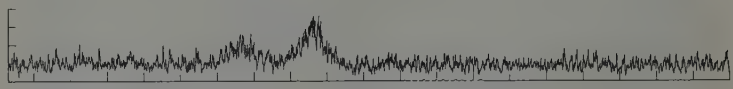


Abb. 25

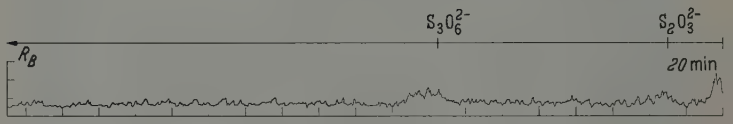


Abb. 26

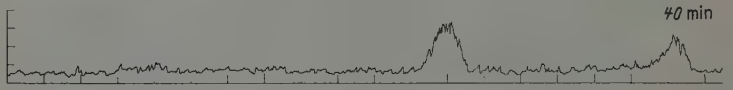


Abb. 27

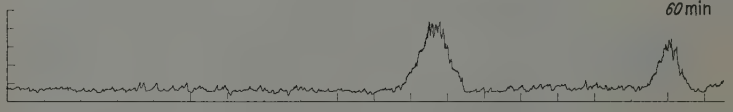


Abb. 28

Abb. 29

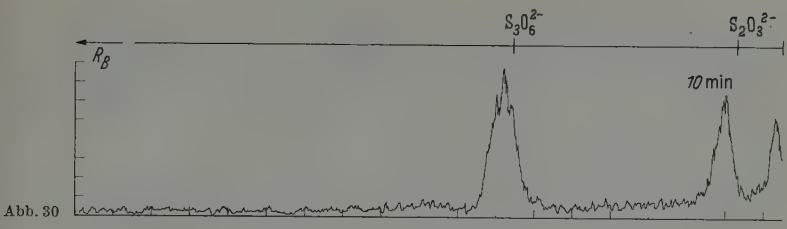


Abb. 30

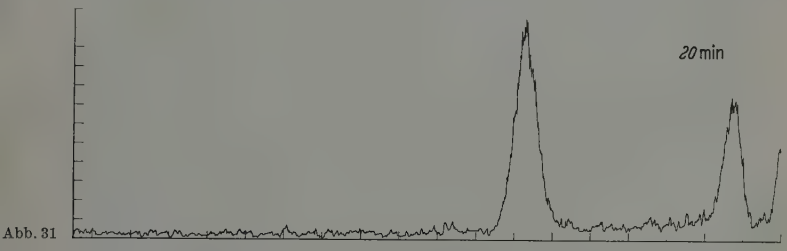


Abb. 31

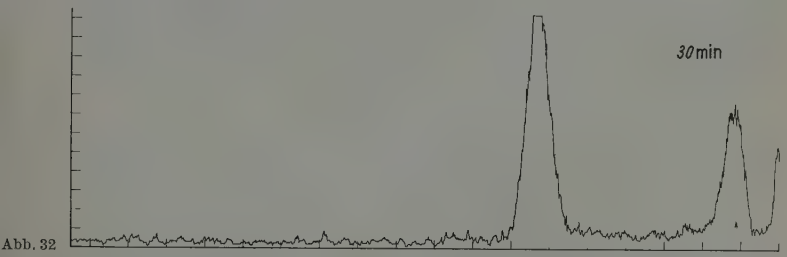


Abb. 32

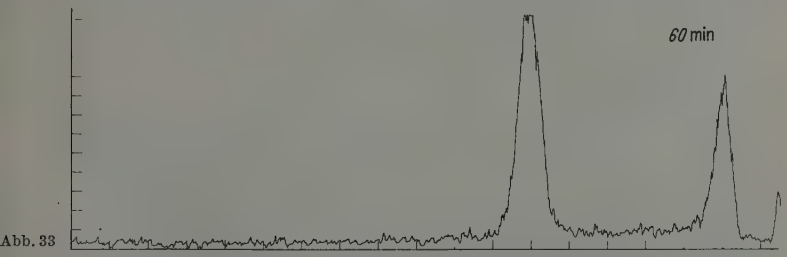


Abb. 33

Wird zuerst die Versuchsreihe A betrachtet (kleine Menge an Trägersubstanz, Schwefelwasserstoffkonzentration gering) (Abb. 22 –25), so ist nacheinander die Bildung von Trithionsäure, Thioschwefelsäure, Tetra- und Pentathionsäure zu erkennen.

Demgegenüber zeigen die Aktivitätsverteilungskurven (Abb. 26—29) (Versuchsreihe B) das gleichzeitige Auftreten von Trithionsäure und Thioschwefelsäure, wobei die Konzentration der Trithionsäure schneller zunimmt als die der Thioschwefelsäure. Diese Tendenz wird auf Abb. 30 bis 33 Versuchsreihe C noch deutlicher, obgleich hier die Abstände der Probeentnahme geringer sind als in B.

Die genannten Tatsachen stehen zwanglos in Übereinstimmung mit der Bildung von Trithionsäure als erster beständiger Verbindung, wenn die anschließende Entstehung der Thioschwefelsäure als ein Verseifungsprozeß mit Schwefelwasserstoff gedeutet wird. $H_2S_3O_6 + H_2S \rightarrow 2\,H_2S_2O_3$.

Die unterschiedlichen Konzentrationsverhältnisse von Trithionsäure zu Thioschwefelsäure bei den Versuchsreihen B und C lassen sich dadurch erklären, daß die Bildung der Trithionsäure verhältnismäßig schnell erfolgt, während die Thioschwefelsäure durch den Verseifungsprozeß langsamer entsteht. Wird Schwefelwasserstoff schnell eingeleitet, so kann sich dieser rasch zu Trithionsäure umsetzen. In der gleichen Zeit wird aber nur wenig Trithionsäure durch Schwefelwasserstoff zu Thioschwefelsäure verseift (C). Infolge der langsameren Einleitung von Schwefelwasserstoff bei Versuchsreihe B kann in der gleichen Zeit zwar nicht soviel Trithionsäure gebildet, aber eine relativ größere Menge Trithionsäure zu Thioschwefelsäure verseift werden. In der Versuchsreihe A wurde dem aktiven Sulfat weniger Trägersubstanz zugegeben als in B und C. Da die Schwefelwasserstoffkonzentration also kleiner ist, die Einleitung schnell, die Verseifung der Trithionsäure durch H_2S aber langsam erfolgt, wird anfangs nur Trithionsäure gebildet (Abb. 22).

Als labiles Primärprodukt kommt die Sulfoxylsäure in Betracht. Nach Goehring[4] setzt sich Sulfoxylsäure mit schwefliger Säure zu Trithionsäure um:

$$H_2SO_2 + 2\,H_2SO_3 \rightarrow H_2S_3O_6 + 2\,H_2O.$$

Da bei den vorliegenden Untersuchungen die Trithionsäure als radioaktive Verbindung auf den Aktivitätsverteilungskurven zu sehen ist, muß auch die Sulfoxylsäure ein Atom ^{35}S enthalten. Nach dem allgemeinen Bildungsschema[3]:

$$H_2S + H_2SO_3 \rightarrow H_2SO_2 + S + H_2O$$

müßte hier jedoch der radioaktive Schwefel elementar ausgeschieden werden, da nur der Schwefelwasserstoff markiert ist.

Möglicherweise bildet sich Sulfoxylsäure jedoch nach einer Synproportionierung:

$$H_2S + 2\,H_2SO_3 \rightarrow 3\,H_2SO_2,$$

wobei dahingestellt bleiben mag, ob die Reaktion in zwei Stufen abläuft, oder ob ein Dreierstoß erfolgt.

Von Abb. 34 Versuchsreihe B ab beginnt die Hauptreaktion. Es wird H_2S aus dem Kippschen Apparat eingeleitet. Die H_2S-Konzentration ist jetzt wesentlich größer als während der Vorreaktion. Die Neubildung von Trithionsäure kann nicht mehr verfolgt werden. Das Anwachsen der Thioschwefelsäurekonzentration auf Kosten der Trithionsäure bestätigt die vorherige Annahme einer Verseifung von Trithionsäure durch Schwefelwasserstoff.

Die Abnahme der Thioschwefelsäure auf Abb. 36 und besonders auf Abb. 37 ist nach der Reaktion

$$H_2S_2O_3 \rightarrow S + H_2SO_3$$

zu erklären.

Auf Abb. 40 erscheint Tetrathionsäure. Ein Vergleich zwischen Abb. 39 und Abb. 40 zeigt, daß auf Abb. 40 sowohl die Trithionsäure als auch

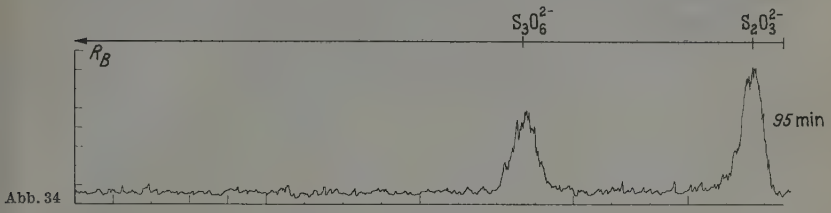


Abb. 34

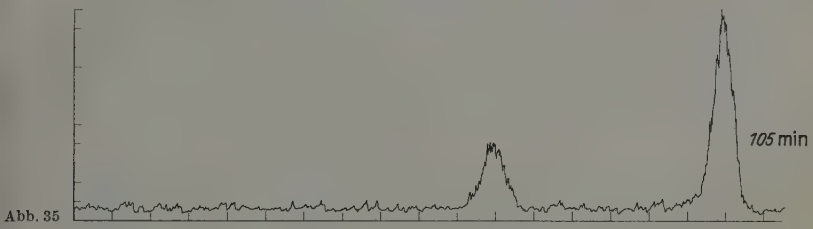


Abb. 35

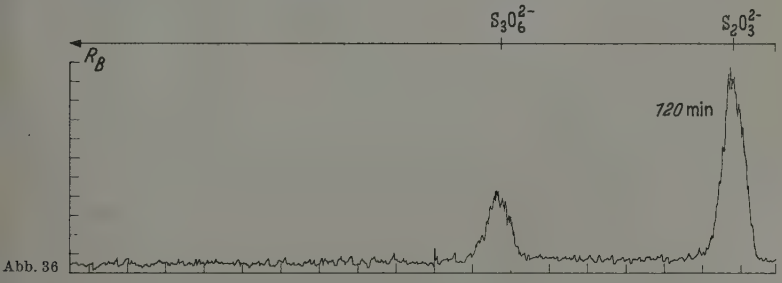


Abb. 36

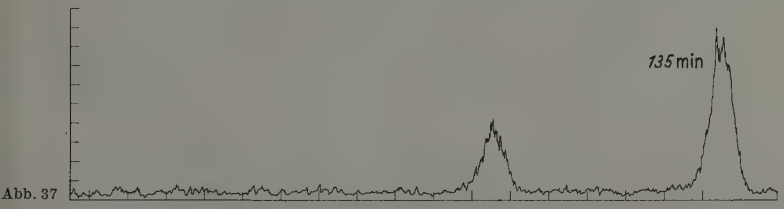


Abb. 37

die Thioschwefelsäurekonzentration abgenommen haben. Es liegt der Schluß nahe, hier ein Reaktionsschema nach GOEHRING[2] anzunehmen:

$$S_3O_6^{2-} + S_2O_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + HSO_3^-.$$

In Abb. 42 tritt Pentathionsäure auf. Auf Abb. 43 ist die Tetrathionsäurebildung abgeschlossen, weil die Trithionsäure verbraucht ist.

Zwischen der Tetra- und der Pentathionsäure stellt sich wahrscheinlich ein Gleichgewicht ein (Abb. 44—45).

Die Pentathionsäurebildung ist, analog der letzten Reaktion folgendermaßen zu formulieren:

$$S_4O_5^{2-} + S_2O_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons S_5O_6^{2-} + HSO_3^-.$$

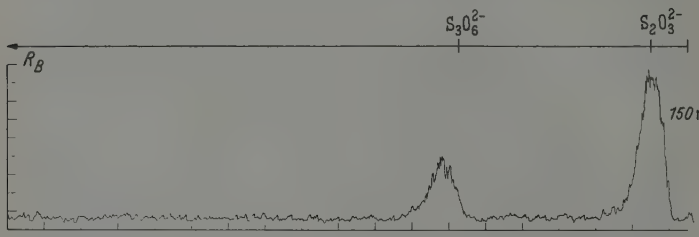


Abb. 38

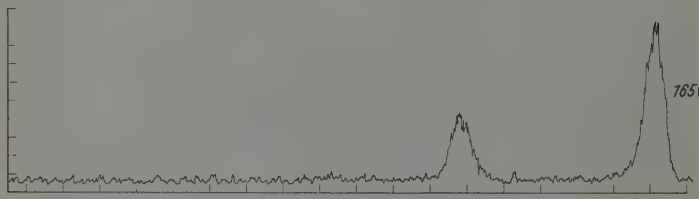


Abb. 39

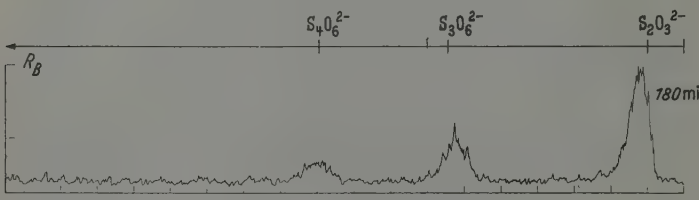


Abb. 40

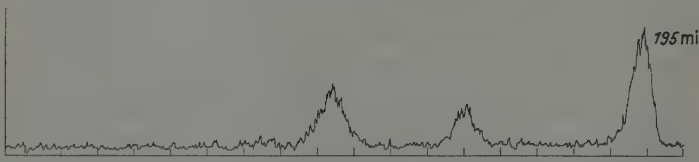


Abb. 41

Während bei der Versuchsreihe A und B keine Hexathionsäure auftritt, sieht man sie auf Abb. 46 in der Versuchsreihe D, bei der mit einer höheren Ausgangsaktivität gearbeitet wurde.

Abb. 47 entstammt einer Probe, die 3 Tage nach Beendigung der Reaktion aufgetragen wurde. Am Ende der Reaktion wurde etwa noch

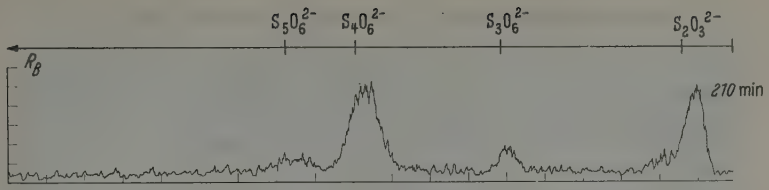


Abb. 42

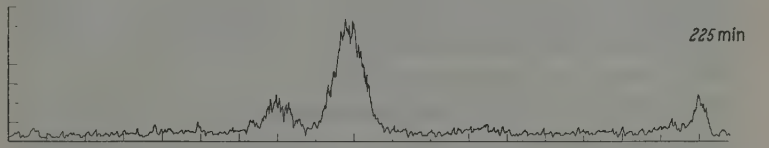


Abb. 43

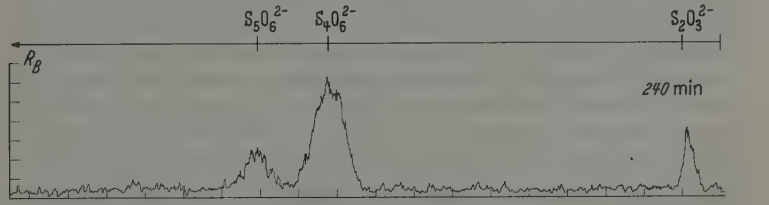


Abb. 44

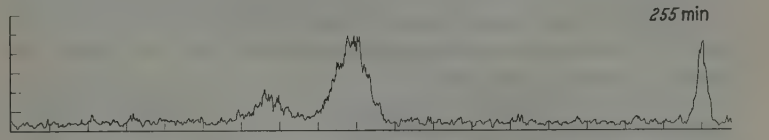


Abb. 45

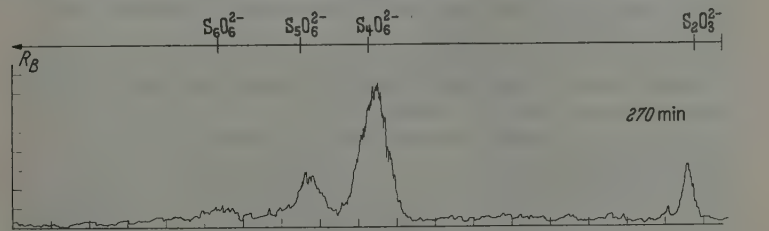


Abb. 46

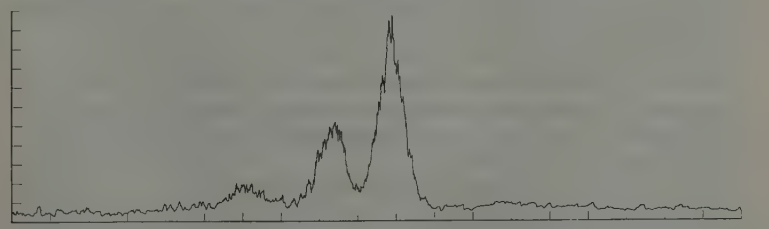


Abb. 47*

* Ungenaue Dosierung! Gesamtmenge an Polythionsäuren größer als in Abb. 41.

vorhandenes H_2S bzw. SO_2 mit einem inerten Gas ausgetrieben. Die Bildung der Hexathionsäure, zumindest aber die Zunahme der Hexa- und Pentathionsäure in Abb. 47 sind möglicherweise auf die Verschiebung des Gleichgewichtes durch das Austreiben der überschüssigen schwefligen Säure zurückzuführen. Mit Hilfe der jetzt überschüssigen Thioschwefelsäure stellt sich ein neues Gleichgewicht zugunsten der Neubildung von Penta- und Hexathionsäure ein. Weiterhin ist in Abb. 47 zu erkennen, daß Thioschwefelsäure — ebensowenig wie Trithionsäure — anwesend ist analog zu Abb. 21.

Zusammenfassung

Es wird beschrieben, wie man unter Anwendung von radioaktiven Stoffen kinetische Untersuchungen an der Wackenroderschen Reaktion durchführen kann. Dabei geht man nach einer papierchromatographischen Methode zur Trennung von Polythionsäuren vor, indem man durch laufende Probenentnahme während des Reaktionsablaufes die jeweilige Zusammensetzung der Wackenroderschen Flüssigkeit festhält. Die auf diese Weise gewonnenen Papierchromatogramme werden durch einen Radiopapierchromatographen ausgewertet. Die Verfolgung der einzelnen Stadien dieses Prozesses ist nur möglich, weil es sich bei der Wackenroderschen Reaktion hauptsächlich um langsame Vorgänge nach Art der Verseifungsprozesse handelt und dürfte daher mit Erfolg auf analoge Systeme zu übertragen sein.

Nach den hier vorliegenden Ergebnissen könnte man die Wackenrodersche Reaktion mit folgendem Schema wiedergeben:

Als Primärprodukt wird Sulfoxylsäure angenommen, die vielleicht durch eine Art Synproportionierung entsteht

$$H_2S + 2H_2SO_3 \rightarrow 3H_2SO_2.$$

Auf diese Bildung soll nicht näher eingegangen werden. Die Sulfoxylsäure setzt sich mit schwefliger Säure zur Trithionsäure um

$$S(OH)_2 + 2H_2SO_3 \rightarrow H_2S_3O_6 + 2H_2O.$$

Die Trithionsäure wird in einem Verseifungsvorgang durch Schwefelwasserstoff in Thioschwefelsäure gespalten

$$H_2S_3O_6 + H_2S \rightarrow 2H_2S_2O_3.$$

Thioschwefelsäure reagiert mit Trithionsäure bei Erreichung bestimmter Konzentrationsverhältnisse

$$H^+ + S_3O_6^{2-} + S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + HSO_3^-$$

zu Tetrathionsäure, diese setzt sich in analoger Weise mit Thioschwefelsäure

$$H^+ + S_4O_6^{2-} + S_2O_3^{2-} = S_5O_6^{2-} + HSO_3^-$$

zu Pentathionsäure um. Unter bestimmten Bedingungen kann diese noch zu Hexathionsäure verseift werden:

$$H^+ + S_5O_6^{2-} + S_2O_3^{2-} = S_6O_6^{2-} + HSO_3^-.$$

Die Schwefelbildung erfolgt nach

$$2H_2S + H_2SO_3 \rightarrow 3H_2O + 3S \quad \text{und} \quad H^+ + S_2O_3^{2-} \rightarrow HSO_3^- + S.$$

Die vorliegende Arbeit wurde im Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Wir danken dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. G. Jander, für Unterstützung und Diskussion und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Bundesatomministerium für die Bereitstellung von Mitteln und Apparaten. — Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Literatur

[1] Basset, H., and R. G. Durrant: J. chem. Soc. (London) **1927**, 1401. — [2] Goehring, M.: Z. anorg. Chem. **253**, 304 (1947). — [3] Holleman, A. F., u. E. Wiberg: Lehrb. d. anorg. Chem. 1955. — [4] Pollard, F. H., J. F. W. McOmie and D. J. Jones: J. chem. Soc. (London) **1955**, 4337; vgl. diese Z. **157**, 369 (1957). — [5] Schmidt, M., u. H. Heinrich: Angew. Chem. **70**, 572 (1958). — [6] Simon, H., u. G. Apel: Z. Naturforsch. **11b**, 693 (1956). — [7] Stamm, H., u. M. Goehring: Angew. Chem. **58**, 52 (1945). — [8] Stamm, H., O. Seipold u. M. Goehring: Z. anorg. Chem. **247**, 281 (1941).

Priv.-Doz. Dr.-Ing. E. Blasius, Berlin-Charlottenburg 2, Hardenbergstr. 34 (Chemiegebäude)

Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras, Jabalpur University Jabalpur, India

Colorimetric Titration of Vanadium with Alkaline Ferricyanide

By

S. V. Tatwawadi

(Received January 27, 1959)

The volumetric procedures for the quantitative determination of vanadium are numerous, more convenient and less influenced by interfering elements than the gravimetric methods. Furman[2] treated vanadic acid with ferrous sulphate using diphenylamine indicator, while Willard and Young[7] preferred diphenylbenzidine owing to its negligible indicator correction. In the electrometric titration, vanadate is treated with titanous chloride or chromous chloride[3]. Quantitative conversion of V^{V} to V^{IV} with Mo^{V}[5] in acid medium, and with iodine[4] in neutral, alkaline or acid medium, has also been utilised in the determination of vanadium.

Titration of vanadyl salt solution with a standard oxidant like permanganate at a slightly elevated temperature is perhaps the most common and convenient method of vanadium estimation[6]. Oxidation of V^{IV} with potassium ferricyanide has also been carried out using an electrometric end point[1].

In the following investigation vanadium has been estimated by oxidising the blue vanadyl salt to the pentavalent state by alkaline potassium ferricyanide. When the vanadyl solution is gradually added to

the yellow solution of potassium ferricyanide, the intensity of the yellow colour decreases, until at the end point the solution becomes colourless. This gradual disappearance of the yellow colour has been utilised for the colorimetric determination of vanadium.

Experimental

Vanadyl sulphate was obtained by the reduction of vanadium pentoxide (B.D.H. reagent) by H_2S. Weighed quantity of vanadium pentoxide was mixed with nearly equal amount of sodium carbonate and this was extracted with acidulated (H_2SO_4) water. H_2S was passed through this solution till it had a uniform blue colour indicating the complete reduction of pentavalent vanadium to the tetravalent state. Excess of H_2S was then boiled off and the vanadyl sulphate solution thus obtained was standardised against a standard permanganate solution.

Table 1. *Change of Transmittance of Ferricyanide Solution with the Addition of Vanadyl Sulphate Solution*
0.0258 g of ferricyanide, 1 ml of 25% NaOH solution and 7 ml of water

Amount of vanadyl sulphate soln. (0.0196 M) ml	Density scale reading
0	0.200
0.24	0.215
0.53	0.233
1.08	0.283
1.54	0.338
1.73	0.373
1.80	0.411
1.92	0.421
1.96	0.429
2.00 Equi. point	0.437
2.04	0.433
2.09	0.429

Potassium ferricyanide solution was prepared from recrystallised samples and was made up to the volume with NaOH solution.

The colorimetric titration was carried out with the aid of a Hilger Spekker Absorptiometer (model H 760) using a blue filter having maximum transmission in the range of 450—500 mμ. Aliquots of alkaline ferricyanide solution were taken in the 20 ml pyrex glass cell and the density scale reading was adjusted at a minimum. As vanadyl sulphate solution was introduced in the cell through a caliberated micro-burette, the transmittance gradually increased and became maximum at the equivalence point (Table 1). Varying amounts of ferricyanide solution of known strength were thus titrated with vanadyl sulphate solution. A few of the typical readings are returned in Table 2.

Table 2. *Colorimetric Titration of Alcaline Ferricyanide with Vanadyl Sulphate*
Blue filter — maximum transmission 450—500 mμ

Alkali concentration %	Amount of ferricyanide taken g	Volume of vanadyl sulphate soln. ml	Amount of vanadium		Difference g
			Calculated g	found g	
0.5	0.0200	1.58	0.003100	0.003160	+ 0.00006
2.0	0.0258	2.00	0.003999	0.003999	nil.
2.5	0.0129	0.96	0.0019995	0.0019995	nil.
4.0	0.0500	1.36	0.007750	0.007630	— 0.00012
7.0	0.0129	1.01	0.0019995	0.0020195	+ 0.00002
8.0	0.0450	2.92	0.006980	0.006950	— 0.00003

Discussion

The reaction between alkaline ferricyanide and vanadyl ion is quantitative and proceeds as follows:

$$2\,Fe(CN)_6^{3-} + V_2O_2^{4+} + 12\,OH^- \rightarrow 2\,VO_4^{3-} + 2\,Fe(CN)_6^{4-} + 6\,H_2O.$$

This indicates that 2 molecules of ferricyanide are equivalent to one of vanadyl salt. The calculated titre values based on this assumption tallied favourably with the experimental observations (cf. Table 2). It is seen that as small as 0.5 mg per milliliter of vanadium and 1—2 mg per milliliter of ferricyanide may be titrated with a maximum error of 2.5%. Column 1 in Table 2 also shows that a variation of the alkali concentration over a wide range does not affect the accuracy of the results adversely.

Out of the two ways of titrations i.e., that of ferricyanide with vanadium and vice versa, the former was smooth and quantitative. The reverse process in which ferricyanide was added to V^{4+}, the results were not trustworthy owing to the instability of the tetravalent vanadium in presence of alkali.

Summary

The gradual disappearance of the yellow colour of ferricyanide with the addition of vanadyl ions in alkaline medium has been made the basis of the quantitative determination of both vanadium and ferricyanide. The colorimetric titrations were carried out with the aid of a Hilger Spekker Absorptiometer with a blue filter having maximum transmission in the range of 450—500 mμ. It is shown that the accuracy of the results compares favourably with those obtained by other standard procedures.

Acknowledgement. Sincere thanks of the author are due to Prof. S. S. Joshi, D. Sc. (London) and Dr. G. S. Deshmukh, D. Sc. for facilities and kind interest in the work.

References

[1] del Fresno, C., and L. Valdes: Z. anorg. allg. Chem. **183**, 251 (1929); cf.[6], p. 320. — [2] Furman, N. H.: Ind. Engng. Chem. **17**, 314 (1925); cf. Z. analyt. Chem. **71**, 75 (1927). — [3] Kolthoff, I. M., and N. H. Furman: Potentiometric Titrations, 2nd Edit., 1931, John Wiley & Sons Inc., pp. 355, 372, 392. — [4] Ramsey, J. B.: J. Amer. chem. Soc. **49**, 1138 (1927); cf. Z. analyt. Chem. **87**, 125 (1932). — [5] Tourkey, A. R., M. Y. Farah and H. K. Elshamy: Analyst. **73**, 262 (1948). — [6] Vogel, A. I.: A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, 2nd Edit., 1953, Longmans Green and Co., London, p. 319. — [7] Willard, H. H., and Ph. Young: Ind. Engng. Chem. **20**, 764 (1928); cf. Z. analyt. Chem. **87**, 468 (1932).

Dr. G. S. Deshmukh, Department of Chemistry, Banaras Hindu-University, Banaras-5 (India)

Aus dem Hauptlaboratorium der Spinnfaser Aktiengesellschaft, Kassel-Bettenhausen

Bestimmung kleinster Mengen Silicium in Wasser durch Extraktion des Silicomolybdänblaus als Aminsalz mit Chloroform und Photometrierung der Chloroformlösung

Von

WILHELM SONNENSCHEIN

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 29. Januar 1959)

Wahrscheinlich gibt es nur wenige colorimetrische Analysenverfahren, über die in der Literatur so viel berichtet worden ist, wie über die photometrische Bestimmung des Siliciums als Silicomolybdänsäure oder Silicomolybdänblau. Ein Teil der Veröffentlichungen beschäftigt sich mit der Erprobung neuer Reduktionsmittel, wobei z. B. Zinn(II)-chlorid, Zinn(II)-oxalat, Hydrazin, Metol, Hydrochinon, Eisen(II)-salz usw. als geeignet vorgeschlagen werden. Der Beständigkeit der Reduktionslösungen wird dabei besondere Beachtung geschenkt. Andere Arbeiten beschäftigen sich mit der Trennung der Heteropolysäuren des Siliciums, des Phosphors und des Arsens, sowie mit der Anwendung der Silicomolybdänblaumethode für spezielle Zwecke, wobei die Beeinflussung der Silicomolybdänblaureaktion durch Fremdionen oft Gegenstand von Untersuchungen ist.

Bei der Durchsicht der Literatur und aus eigener Erfahrung wird der Eindruck gewonnen, daß viele der veröffentlichten Methoden für den beabsichtigten Zweck brauchbar sind und auch die vorgeschlagenen Reduktionsmittel sich meist eignen, obwohl erhebliche Unterschiede in der Intensität der Blaufärbung in Abhängigkeit von dem verwendeten Reduktionsmittel vorhanden sind. Auch die Beständigkeit der vorgeschlagenen Reduktionslösungen weist erhebliche Unterschiede auf.

Es war nun nicht das Ziel der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen, zu den vorgeschlagenen Reduktionsmitteln neue hinzuzufügen oder etwa Mängel an den veröffentlichten Methoden aufzuzeigen; vielmehr war es unsere Absicht — aufbauend auf bekannten, bewährten Methoden — ein Verfahren zu entwickeln, welches es gestattete, SiO_2-Gehalte in kieselsäurearmen Wässern zu bestimmen, die unterhalb der Empfindlichkeitsgrenze der bisher veröffentlichten Verfahren lagen. Dies erschien wünschenswert, seitdem es möglich war, mit Vollentsalzungsanlagen SiO_2-Gehalte in Wasser von weniger als 10 μg/l zu erhalten.

Vergleich der Empfindlichkeit von einigen bekannten Verfahren

Die Empfindlichkeitsgrenze der photometrischen Methoden wird in der Hauptsache bestimmt durch den Streubereich der Blindwerte und die Extinktion je Gewichtseinheit der zu bestimmenden Substanz, in unserem Fall z.B. je Mikrogramm SiO_2.

In der Literatur wird häufig vorgeschlagen, die Empfindlichkeit durch Verwendung einer größeren Schichtdicke zu steigern. Dies mag manchmal zu einem gewissen Erfolg führen. Es ist jedoch zu bedenken, daß diese Maßnahme nicht nur die Extinktion je Mikrogramm SiO_2 erhöht, sondern vielfach auch den Streubereich der Blindwerte, so daß die höhere Empfindlichkeit durch einen größeren Streubereich der Analysenwerte erkauft wird. Damit verschiedene Analysenverfahren bezüglich der Empfindlichkeit vergleichbar sind, wollen wir als Empfindlichkeitsgrenze die Konzentration verstehen, die noch mit einem relativen Streubereich von $\pm 10\%$ bestimmt werden kann. Mit dem Begriff „Streubereich" ist die mögliche Streuung der Werte im Sinne der statistischen Theorie gemeint, wobei der Streubereich aus der Standardabweichung (N = mindestens 10) bei einer Sicherheit von 99% errechnet wird.

Tabelle 1. *Streuung der Blindwerte (E_{50}) und Extinktion je Mikrogramm SiO_2 bei den bekannten Verfahren, Wellenlänge 720 mμ*

E_{50} →	Spalte 1	Spalte 2	Spalte 3	Spalte 4	Spalte 5
	Blindwerte				
	Mittel E_{50}	Streubereich absolut E_{50}	E_{50} je Mikrogramm SiO_2/l	Empfindlichkeitsgrenze Mikrogramm SiO_2/l Streubereich $\pm 10\%$	E_{50} je Mikrogramm SiO_2/l auf das Ausgangsvolumen berechnet
Zimmermann (Hydrochinon)	0,0041	0,0018	0,00033	55	0,00066
Bochem (Metol)	0,0147	0,0016	0,00095	17	0,00109
Eckert [Zinn(II)-oxalat]	0,0650	0,0030	0,00050	60	0,00125

In Deutschland sind für die SiO_2-Bestimmung in Speise- und Kesselwasser in der Hauptsache wohl zwei Methoden in Anwendung, und zwar die Verfahren von Zimmermann[10] und von Bochem[1]. Wir haben bei beiden Verfahren aus den Streubereichen der Blindwerte und den Extinktionen je Mikrogramm SiO_2/l Wasser die Empfindlichkeitsgrenzen unter Zulassung eines Streubereiches von $\pm 10\%$ ermittelt. Ein weiteres Analysenverfahren von Eckert[3], welches zwar nicht speziell für die SiO_2-Bestimmung in Wasser vorgeschlagen worden ist, uns jedoch für unsere Aufgabe sehr brauchbar erscheint, ist mit in die Untersuchung einbezogen worden. (Vgl. Tab. 1.)

Die Methode von Bochem[1] wies bei dieser Gegenüberstellung mit 17 μg SiO_2/l die größte Empfindlichkeit auf. Die Blindwertbestimmungen wurden mit tridestilliertem Wasser ausgeführt. Gemessen wurde mit dem Elko II von Zeiss, Oberkochen, bei einer Schichtdicke von 50 mm und einer Wellenlänge von 720 mμ.

Extinktion je Mikrogramm SiO_2, bezogen auf das Ausgangsvolumen

Für unsere Aufgabe, die Empfindlichkeit der SiO_2-Bestimmung in Wasser zu erhöhen, war es notwendig zu wissen, welches Reduktionsmittel der drei verschiedenen Verfahren die höchste Extinktion je Mikrogramm SiO_2 liefert. Die in der Tab. 1, Spalte 3, aufgeführten Werte geben darüber keine Auskunft, da die Verdünnung, die das zu untersuchende Wasser durch die zugegebenen Reagenslösungen erfährt, unterschiedlich groß ist. Es wird nämlich verdünnt bei Zimmermann von 1 auf 2, bei Bochem von 1 auf 1,15, bei Eckert von 1 auf 2,50. Für die Beantwortung der Frage, welches der Reduktionsmittel die höchste Extinktion liefert, sind in Spalte 5 die Werte der Spalte 3 auf das Ausgangsvolumen umgerechnet. Man erkennt, daß bei der Reduktion mit Zinn(II)-oxalat die höchste Extinktion je Mikrogramm SiO_2 erhalten wird.

Prinzip der Methode

Die Anreicherung des Silicomolybdänblaus durch Extraktion scheint uns für die Steigerung der Empfindlichkeit am besten geeignet. Eine Reihe von Autoren[2,4–9] hat zwar die Extraktion angewandt, um die gelben Heteropolysäuren des Siliciums, Phosphors und Arsens zu trennen, jedoch ist unseres Wissens die Anreicherung des Silicomolybdänblaus durch Extraktion für die Steigerung der Empfindlichkeit in der Literatur noch nicht beschrieben worden.

Die chemische Zusammensetzung des Silicomolybdänblaukomplexes ist bisher noch nicht genau bekannt. Es ist jedoch anzunehmen, daß das Silicomolybdänblau saure Eigenschaften aufweist. Um es chloroformlöslich zu machen, haben wir daher versucht, das Silicomolybdänblau mit einem Alkylamin zu dem entsprechenden Aminsalz umzusetzen, so daß es auf diese Weise extrahiert werden kann.

An das Alkylamin waren bestimmte Anforderungen zu stellen. Der hydrophobe Alkylrest sollte möglichst lang sein, damit das Aminsalz des Silicomolybdänblaus gut chloroformlöslich wurde. Bei der Zugabe des Alkylamins sollte mit der Molybdänsäure möglichst kein Niederschlag entstehen, denn bekanntlich reagiert Molybdänsäure leicht mit organischen Basen unter Bildung unlöslicher Niederschläge.

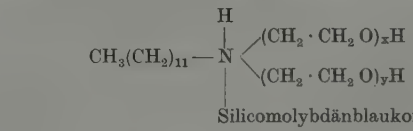
Es wurde daher ein *oxäthyliertes* Alkylamin verwendet mit relativ langen hydrophilen Polyglykolketten. Die starke Hydrophilie der Polyglykolketten sollte das Ausflocken des Alkylamins durch Molybdänsäure

verhindern. Durch die Anlagerung der Polyglykolketten wird die Chloroformlöslichkeit des Amins kaum verringert, da auch das freie Polyglykol gut chloroformlöslich ist. Produkte, die den gestellten Anforderungen sehr gut genügen, sind oxäthylierte Laurylamine mit etwa folgender Zusammensetzung:

$$CH_3(CH_2)_{11} - N \begin{matrix} (CH_2 \cdot CH_2O)_x H \\ (CH_2 \cdot CH_2O)_y H \end{matrix} \qquad x + y \text{ etwa } 15\text{–}16$$

AeO-Einsatz beim Oxäthylieren je Mol Laurylamin: etwa 20

Wird dieses Alkylamin nach der Reduktion der Silicomolybdänsäure zum Silicomolybdänblau zu einer sauren Lösung (p_H 2 und darunter) gegeben, dann wird eine vollkommen klare Lösung erhalten, aus der sich das Aminsalz des Silicomolybdänblaus mit kleinen Chloroformmengen quantitativ extrahieren läßt. Der Verteilungskoeffizient liegt so günstig, daß beim Ausschütteln von 200 ml Flüssigkeitsvolumen 20 ml Chloroform, in drei Portionen angewandt, vollkommen genügen, um das vorhandene Silicomolybdänblau quantitativ zu extrahieren. Analog zu bekannten Reaktionen ist folgende chemische Zusammensetzung des Alkylaminsalzes des Silicomolybdänblaus wahrscheinlich:



Die gelbe Farbe, die z. B. bei der Reduktion mit Zinn(II)-oxalat vor allem bei stark sauren Lösungen vorhanden ist, wird nicht mitextrahiert; dagegen wird etwa vorhandenes Phosphormolybdänblau mitextrahiert. Die Entstehung von Phosphormolybdänblau muß daher durch Zugabe von Oxalsäure vor der Reduktion verhindert werden. Das Maximum der Extinktion liegt bei der Wellenlänge 770—780 mμ (Abb. 1). Es ist dabei gleichgültig, mit welchem Reduktionsmittel die Heteropolysäure des Siliciums reduziert worden ist.

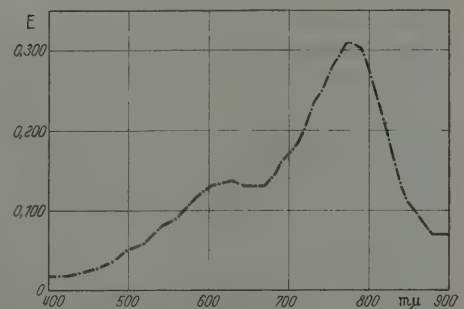


Abb. 1. Extinktion des Aminsalzes vom Silicomolybdänblau in Chloroform

Anwendbarkeit der Extraktion

Wie oben angegeben liefert die Reduktion nach Zimmermann[10] mit Hydrochinon die niedrigste Extinktion je Mikrogramm SiO_2/l, jedoch liegt der Streubereich der Blindwerte relativ niedrig. Deshalb wurde auch die Methode nach Zimmermann auf ihre Eignung für die Extraktion geprüft. Zimmermann reduziert in alkalischer Lösung. Da die Extraktion nur in saurer Lösung von Erfolg ist, muß die Lösung vor der Extraktion auf p_H 2 gebracht werden.

Es zeigt sich jedoch, daß das Verfahren nach Zimmermann für die Extraktion nicht geeignet ist. Die Extinktion der Extrakte von Wasser mit SiO_2-Gehalten unter 10 μg SiO_2/l ist der Konzentration nicht mehr proportional. Mit abnehmender Konzentration sinkt die Extinktion je Mikrogramm SiO_2 stetig ab und ist bei Konzentrationen von unter 3 μg SiO_2/l Wasser praktisch nicht mehr meßbar.

Die Anwendung der Extraktion auf die Methode nach Bochem[1] kann ebenfalls nicht befriedigen, da die Chloroformextrakte unterschiedlich stark trüb sind. Die Trübung wird verursacht durch Metol, welches in kleinen Flüssigkeitstropfen bei der Extraktion mitgerissen wird und sich im Chloroform fein verteilt.

Bei der Reduktion mit Zinn(II)-oxalat zeigen sich die obengenannten Mängel nicht. Darüber hinaus hat das Verfahren nach Eckert[3] den Vorteil, daß eine relativ beständige Reduktionslösung verwendet wird und die Extinktion je Mikrogramm SiO_2 hoch liegt. Wie aus der Tab. 1 hervorgeht, liegt allerdings der Streubereich der Blindwerte bei der Arbeitsweise nach Eckert gegenüber den anderen Verfahren ebenfalls höher.

Bei der Reduktion mit Zinn(II)-salzen besteht leicht die Gefahr der Molybdänblaubildung, wenn die p_H-Zahl während der Reduktion nicht niedrig genug gehalten wird. Nach Eckert wird zur Vermeidung der Molybdänblaubildung vor der Zugabe der Reduktionslösung stark angesäuert. Erst dann wird die Reduktionslösung zugegeben, die jedoch nur ameisensauer ist und etwa einen p_H-Wert von 2,7 aufweist.

Eckert weist darauf hin, daß die Silicomolybdänsäure in der stark sauren Lösung nicht beständig ist. Deshalb muß die Zugabe der Reduktionslösung unmittelbar nach dem Ansäuern erfolgen.

Es schien nun möglich, daß bei der Zugabe des relativ schwach sauren Reduktionsmittels lokal zu hohe p_H-Werte auftraten, die gegebenenfalls doch schon eine geringe Molybdänblaubildung verursachen könnten. Hierdurch konnte die Streuung der Blindwerte erhöht werden. Die Eckertsche Methode wurde daher modifiziert.

Die wesentlichste Änderung der Eckertschen Arbeitsweise besteht darin, daß die Säure, die vor der Reduktion zwecks Vermeidung von Molybdänblaubildung zugegeben wird, mit der Reduktionslösung vor der

Zugabe gemischt wird. Wir glauben, daß hierdurch beide Fehlermöglichkeiten, und zwar die Zerstörung von Silicomolybdänsäure und die Bildung von Molybdänblau, ausgeschaltet werden.

Arbeitsvorschrift

Geräte. Das benötigte Wasser und alle Reagentienlösungen sollen in Polyäthylenflaschen aufbewahrt werden. Auch die zur Durchführung der Kieselsäurebestimmung erforderlichen Geräte sollen nach Möglichkeit nicht aus Glas, sondern aus Polyäthylen hergestellt sein. Die Gefahr der Kieselsäureaufnahme aus Glas bei Zimmertemperatur ist jedoch nach den durchgeführten Untersuchungen nicht groß. Während der kurzen Zeit, die die Lösungen im Laufe der Analyse mit Glas in Berührung kommen, werden keine meßbaren Mengen Kieselsäure aus dem Glas aufgenommen. Es ist jedoch zu empfehlen, Glasgeräte, die einige Zeit nicht benutzt worden sind, vor dem Gebrauch einmal kurz mit saurem, über Amberlite IRA 400 entkieseltem Wasser (siehe unten) auszuspülen. Dies gilt vor allem für die Schüttelzylinder.

Wasser. Zur Herstellung aller Lösungen, zum Verdünnen usw. diente tridestilliertes Wasser, das durch Destillation von einfach-destilliertem Wasser in einem Quarz-Bidestillator hergestellt war. Das Wasser enthielt noch rund 1,6 μg SiO_2/l (vgl. S. 26).

Noch geeigneter als das tridestillierte Wasser ist einfach-destilliertes Wasser, das man durch den Anionenaustauscher Amberlite IRA 400 in einer Plexiglasapparatur gegeben hat. Es enthält keine meßbaren Mengen Kieselsäure mehr (vgl. S. 27).

Reagentien

1. Ammoniummolybdatlösung. Man löst 25 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (Merck) in Wasser und füllt nach Zugabe von 100 ml 1:3 verdünnter Schwefelsäure mit Wasser auf 500 ml auf. Das Lösen des Ammoniummolybdats geht rascher, wenn die Lösung gelinde erwärmt wird. Hierzu wird zweckmäßig ein Polyäthylenbecher im Wasserbad verwendet, da sonst leicht eine unnötige Blindwerterhöhung eintritt.

2. Oxalsäurelösung. 10%ige Lösung von $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, p.a.

3. Schwefelsäurelösung. 1 Vol.-Teil konz. Schwefelsäure p.a. mit 3 Vol.-Teilen Wasser verdünnt.

4. Reduktionslösung. In 240 ml Wasser werden mit Hilfe eines Rührers folgende Chemikalien gelöst: 4,1 g $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, p.a.; 4,0 g Natriumformiat; 2,4 ml 98 bis 100%ige Ameisensäure, p.a.; 2,12 g Zinn(II)-oxalat.

5. Aminlösung. 5 g oxäthyliertes Fettamin (GCU 20 „helles Produkt" der Farbwerke Hoechst) werden mit verdünnter Schwefelsäure (3) auf 100 ml verdünnt.

6. Kieselsäurelösung. 96 mg Kieselsäure p.a. (Riedel-De Haën) werden in einem Platintiegel mit 2 g Natriumcarbonat p.a. (Merck) geschmolzen. Die Schmelze wird mit schwefelsaurem Wasser gelöst und im Meßkolben auf 1 l aufgefüllt. Vor der Verwendung werden aliquote Teile dieser Lösung im Verhältnis 1:2000 bzw. 1:4000 mit Wasser verdünnt, so daß Lösungen erhalten werden mit 0,048 μg SiO_2/ml und 0,024 μg SiO_2/ml. Mit diesen Lösungen werden Konzentrationsreihen angesetzt mit SiO_2-Gehalten von 1,2—48 μg/l.

Weiter werden verwendet *Chloroform* p.a., *Methanol* p.a.

Die Chemikalien sollten reinste Handelspräparate sein. Wir möchten aber darauf hinweisen, daß auch diese mitunter unterschiedliche Resultate geben können. So lieferte das gewöhnlich benutzte Ammoniummolybdat (Merck) einen Blindwert, der nur halb so groß war wie der mit einem Ammoniummolybdat p.a. anderer Provenienz erhaltene Wert. Beim Altern der Lösung stiegen die Blindwerte stetig an. Erst nach 3 Tagen wurden sie konstant und lagen dann 4 mal so hoch wie bei

dem von uns benutzten Ammoniummolybdat. — Sehr wahrscheinlich ist die Zunahme des Blindwertes in der Abhängigkeit vom Alter der Lösung auf den Übergang von vorhandener Polykieselsäure in die monomere Form zurückzuführen. Da die Möglichkeit der Blindwerterhöhung während des Alterns durch Übergang von Polykieselsäure in die monomere Form auch bei den anderen Reagenslösungen gegeben ist, ist zu empfehlen, nur Lösungen zu verwenden, die wenigstens 24 Std alt sind.

Bestimmung

In 500 ml Polyäthylenflaschen mit Stopfen werden zu 200 ml des zu untersuchenden Wassers 10 ml Ammoniummolybdatlösung (1) mit der Pipette unter Umschwenken hinzugefügt. Der p_H-Wert der Lösung beträgt dann etwa 1,5. Nach beiläufig 15 min langem Stehen werden 5 ml Oxalsäurelösung (2) unter Umschwenken zugegeben, um etwa vorhandene Phosphormolybdänsäure zu zerstören. Nach weiteren 5 min wird eine Mischung aus 10 ml Reduktionslösung (4) und 15 ml 1:3 verdünnter Schwefelsäure (3) unter kräftigem Umschwenken zugesetzt. Der p_H-Wert der Lösung beträgt dann ungefähr 0,6. Man läßt 10 min stehen, überführt dann die Lösung in einen 500 ml fassenden Scheidetrichter mit Polyäthylenstopfen, pipettiert unter Umschwenken 5 ml Aminlösung (5) zu und schüttelt anschließend mit 10 ml Chloroform genau 3 min lang kräftig. Nach der Trennung der Phasen wird die Chloroformlösung, die das vorhandene Aminsalz des Silicomolybdänblaus fast quantitativ enthält, in ein trockenes 100 ml-Becherglas abgelassen und kurz umgeschüttelt. Etwa mitgerissene Tröpfchen wäßriger Lösung setzen sich innerhalb einiger Minuten an der Wandung des Becherglases ab, und das Chloroform kann dann in ein 25 ml fassendes Meßkölbchen, in welchem sich bereits 3 ml Methanol befinden, übergeführt werden. Die Extraktion wird noch 2mal mit je 6 ml Chloroform wiederholt, wobei mitgerissenes Wasser jedesmal in der beschriebenen Weise und in demselben Becherglas abgeschieden wird. Das Methanol verhindert eine Trübung der Chloroformlösung durch etwa noch vorhandene Spuren von Wasser. Man füllt die vollkommen klare Lösung mit Chloroform zur Marke auf und photometriert mit dem Elko II von Zeiss, Oberkochen, bei einer Schichtdicke von 50 mm und einer Wellenlänge von etwa 750 mμ (Filter S 75/52) gegen reines Chloroform.

Tabelle 2. *Extinktion des Chloroformextraktes in der Abhängigkeit von der Zeit, einschließlich Blindwert*

Zeit Min.	2,2 μg SiO_2/l E_{50}	48 μg SiO_2/l E_{50}	Zeit Min.	2,2 μg SiO_2/l E_{50}	48 μg SiO_2/l E_{50}
0	0,084	0,663	30	0,083	0,661
15	0,084	0,663	45	0,082	0,658
20	0,084		60	0,081	0,654

Es ist notwendig, die Photometrierung innerhalb von 15 min nach der Extraktion vorzunehmen. Wie Tab. 2 zeigt, nimmt die Intensität der Blaufärbung nach dieser Zeit zwar geringfügig, jedoch meßbar ab. Die erste Messung ist unmittelbar nach der Extraktion und dem Auffüllen auf 25 ml vorgenommen worden.

Herstellung der Eichkurve

Für die Bestimmung des SiO_2-Gehaltes wurden jeweils 200 ml der Kieselsäurelösungen (6) (S. 23) angewandt. Von jeder Lösung wurden Dreifachbestimmungen ausgeführt; nur von der Lösung mit 1,2 μg SiO_2/l

wurde der Mittelwert von 10 Bestimmungen, die gleichzeitig für die Ermittlung des Streubereiches dienten und an anderer Stelle wiedergegeben worden sind, in Tab. 3 eingesetzt. Aus den mittleren Extinktionen

Tabelle 3. *Abhängigkeit der Extinktion (E_{50}) von der Konzentration an SiO_2, Wellenlänge 750 mμ*

	1,2 μg SiO_2/l	6,0 μg SiO_2/l	12,0 μg SiO_2/l	24,0 μg SiO_2/l	48,0 μg SiO_2/l
Probe 1		0,078	0,153	0,314	0,612
Probe 2		0,077	0,158	0,310	0,622
Probe 3		0,079	0,154	0,315	0,616
Mittel	0,016	0,078	0,155	0,313	0,616
E_{50}/μg SiO_2/l	0,0133	0,0130	0,0129	0,0130	0,0129

der Tab. 3 wurde für jede Konzentration die Extinktion je Mikrogramm SiO_2 errechnet. Diese Werte sind in der letzten Spalte der Tab. 3 aufgeführt. Es ist daraus zu ersehen, daß das Beersche Gesetz gut erfüllt wird.

Streubereich der Blindwerte und Empfindlichkeit der Methode

Mit 200 ml tridestilliertem Wasser wurden 10 Blindwertbestimmungen vorgenommen. Die Extinktionen, die bei einer Schichtdicke von 50 mm und einer Wellenlänge von 750 mμ mit dem Elo II erhalten wurden,

Tabelle 4. *Streuung der Blindwerte (E_{50}) bei Anwendung von 200 ml tridestilliertem Wasser, Wellenlänge 750 mμ*

Probe	E_{50}
1	0,0536
2	0,0539
3	0,0554
4	0,0555
5	0,0562
6	0,0549
7	0,0545
8	0,0561
9	0,0553
10	0,0555
11	0,0548
Mittel	0,0551
Standard-abweichung	± 0,00084
Streubereich	± 0,0025

Tabelle 5. *Streuung der Extinktionen bei Zugabe von 1,2 μg und 6,0 μg SiO_2/l, Wellenlänge 750 mμ*

Probe	1,2 μg SiO_2/l E_{50}	6,0 μg SiO_2/l E_{50}
1	0,0661	0,1232
2	0,0691	0,1247
3	0,0696	0,1229
4	0,0690	0,1226
5	0,0680	0,1215
6	0,0685	0,1241
7	0,0673	0,1245
8	0,0670	0,1237
9	0,0665	0,1227
10	0,0675	0,1220
Mittel	0,0678	0,1232
Blindwert	0,0518	0,0450
E_{50} für 1,2 resp. 6,0 μg SiO_2/l	0,0160	0,0782
Standardabweichung	± 0,0011	± 0,0011
Streubereich	± 0,0033	± 0,0033

sind in Tab. 4 aufgeführt. Die Tabelle enthält neben den Einzelwerten die Standardabweichung und den Streubereich der Blindwerte bei einer Sicherheit von 99%.

Aus der Extinktion je Mikrogramm SiO_2/l (= 0,013) und dem Streubereich der Blindwerte wird errechnet, daß 1 µg SiO_2/l mit einem relativen Streubereich von rund $\pm 20\%$ bestimmt werden kann.

Dieses Ergebnis wurde überprüft mit Wasser, dem 1,2 bzw. 6,0 µg SiO_2/l zugegeben worden waren. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 aufgeführt.

Für die Konzentration 1,2 µg SiO_2/l beträgt der relative Streubereich $\pm 20\%$. Wird für die Empfindlichkeitsgrenze wieder ein Streubereich von $\pm 10\%$ zugelassen, dann ergibt sich für die beschriebene Methode eine Empfindlichkeitsgrenze von 2 µg SiO_2/l.

Mit zunehmender Konzentration wird der relative Streubereich geringer. So beträgt er bei 6,0 µg SiO_2 nur noch $\pm 4\%$.

Untersuchungen über die Eignung von Wasser für die Blindwertbestimmung

Für die bisher beschriebenen Untersuchungen war es gleichgültig, zu wissen, ob das für die Blindwertbestimmung und für die Herstellung der Eichkurve verwendete Wasser kieselsäurefrei war, dagegen ist die Abwesenheit von Kieselsäure in dem für die Blindwertbestimmung verwendeten Wasser Voraussetzung, wenn die Kieselsäure in Wasser mit unbekanntem SiO_2-Gehalt bestimmt werden soll.

Der Kieselsäuregehalt eines Wassers, welches für die Blindwertbestimmung dienen soll, läßt sich nun in sehr einfacher Weise bestimmen, indem einmal 100 ml und ein andermal 300 ml des Wassers bei Zugabe derselben Chemikalienmengen extrahiert werden. Aus der Differenz der Extinktionen läßt sich dann der Kieselsäuregehalt des Wassers errechnen, unter der Voraussetzung, daß die Extinktionen je Mikrogramm SiO_2/l Wasser für 100 und 300 ml bekannt sind. Die nach dieser Arbeitsweise durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß die unterschiedlichen Chemikalienkonzentrationen bei Anwendung von 100 ml und 300 ml Wasser keinen nennenswerten Einfluß auf die Extinktion je Mikrogramm SiO_2/l Wasser haben. Die Werte in Tab. 6 sind errechnet aus den Extinktionen, die an einem Wasser erhalten worden sind, dem 24 µg SiO_2/l zugesetzt sind und sind bezogen auf die Anwendung von 200 ml Wasser.

Tabelle 6. *Extinktionen (E_{50}) je Mikrogramm SiO_2/l bei Anwendung von 100 und 300 ml Wasser und denselben Chemikalienmengen, Wellenlänge 750 mµ*

	100 ml Wasser E_{50} je µg SiO_2/l	300 ml Wasser E_{50} je µg SiO_2/l
Probe 1	0,0131	0,0133
Probe 2	0,0128	0,0131
Probe 3	0,0126	0,0128
Mittel	0,0128	0,0131

Das tridestillierte Wasser wurde durch Anwendung von 100 ml und 300 ml Wasser auf vorhandene Kieselsäure geprüft (Tab. 7).

Die mittlere Differenz zwischen den Extinktionen von 100 ml und 300 ml Wasser beträgt 0,021. Dies ist die Extinktion für den Kieselsäuregehalt von 200 ml Wasser. Da die Extinktion je Mikrogramm SiO_2/l bei Anwendung von 200 ml Wasser gleich 0,013 ist, enthielt das tridestillierte Wasser rund 1,6 µg SiO_2/l. Wird die Hälfte der Differenz (Spalte 3) subtrahiert von der Extinktion für 100 ml Wasser

(Spalte 1), dann wird die Extinktion für Wasser erhalten, das nach unserer Methode keine meßbaren Mengen Kieselsäure mehr enthält. Wir haben diese Werte als „korrigierte Blindwerte" in Spalte 4 eingetragen.

Die gleichen Untersuchungen wurden auch an einfach-destilliertem Wasser, das in einer Kupferblase hergestellt worden war, vorgenommen. Es zeigte sich, daß das einfach-destillierte Wasser etwa den gleichen Kieselsäuregehalt aufwies wie das Wasser, welches zusätzlich in einer Quarzapparatur bidestilliert wurde.

Wurde einfach-destilliertes Wasser durch einen Anionenaustauscher „Amberlite IRA 400" in einer Plexiglasapparatur gegeben, dann wurden die in Tab. 8 aufgeführten Werte erhalten.

Tabelle 7. *Extinktionen (E_{50}) von tridestilliertem Wasser bei Anwendung von 100 und 300 ml Wasser und denselben Chemikalienmengen, Wellenlänge 750 mμ*

Probe	Spalte 1	Spalte 2	Spalte 3	Spalte 4
	E_{50} 100 ml	E_{50} 300 ml	Differenz	korrigierte Blindwerte
1	0,036	0,058	0,022	0,025
2	0,033	0,054	0,021	0,023
3	0,035	0,055	0,020	0,025
Mittel	0,035	0,056	0,021	0,025

Das durch „Amberlite IRA 400" entkieselte Wasser enthielt also keine Mengen Kieselsäure mehr, die meßbar waren, denn die Extinktionen bei der Anwendung von 100 ml und 300 ml Wasser waren praktisch gleich. Sehr bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung der Blindwerte des mit „Amberlite IRA 400" entkieselten Wassers mit den „korrigierten Blindwerten" der Spalte 4 in Tab. 7. Für die Blindwertbestimmung ist also das durch „Amberlite IRA 400" entkieselte Wasser hervorragend geeignet. In jedem Falle ist es jedoch zweckmäßig, nach der Herstellung einer größeren Menge entkieselten Wassers sich durch Extraktion von 100 ml und 300 ml von der Abwesenheit meßbarer Kieselsäuremengen zu überzeugen.

Tabelle 8. *Extinktionen (E_{50}) von mit „Amberlite IRA 400" entkieseltem Wasser bei Anwendung von 100 und 300 ml Wasser und denselben Chemikalienmengen, Wellenlänge 750 mμ*

Probe	E_{50} 100 ml	E_{50} 300 ml	Differenz
1	0,022	0,023	+ 0,001
2	0,022	0,021	− 0,001
Mittel	0,022	0,022	0,000

An Wasser, das unter Betriebsverhältnissen mit „Amberlite IRA 400" entkieselt worden war, konnten ebenfalls keine meßbaren Mengen an Kieselsäure mehr festgestellt werden. Die Kieselsäuregehalte lagen mit Sicherheit unter 1 μg SiO_2/l Wasser. Der Kieselsäuregehalt des Rohwassers lag bei 1000—2000 μg SiO_2/l.

Blieb mit „Amberlite IRA 400" entkieseltes Wasser in einem Glaskolben aus Jenaer Glas bei Zimmertemperatur stehen, dann nahm das Wasser mit der Zeit zunehmende Mengen an Kieselsäure auf. Das Wasser enthielt nach 30, 54, 126 Std 0,3, 1,3 bzw. 3,6 μg SiO_2/l.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode beschrieben, die es gestattet, Kieselsäuregehalte in Wasser zu bestimmen, die weit unterhalb der Empfindlichkeitsgrenze der bisher bekannten Verfahren liegen. Die Steigerung der Empfindlichkeit war in der Hauptsache möglich durch Anreicherung des Silicomolydänblaus als Aminsalz aus einem relativ großen Flüssigkeitsvolumen durch Extraktion mit Chloroform und weiterhin durch die Verringerung der Blindwertstreuung.

Nach den bekannten Verfahren von Zimmermann und Bochem liegen die Empfindlichkeitsgrenzen bei einem relativen Streubereich von $\pm 10\%$ bei 55 resp. 17 μg SiO_2/l. Dagegen ist es nach dem beschriebenen Verfahren möglich, 2 μg SiO_2/l Wasser mit einem relativen Streubereich von $\pm 10\%$ zu bestimmen.

Der relative Streubereich, ermittelt aus je 10 Messungen bei den Konzentrationen 1,2 und 6,0 μg SiO_2/l Wasser betrug ± 20 resp. $\pm 4\%$.

Der Konzentrationsbereich, für den das Verfahren geeignet ist, liegt zwischen 1 und 50 μg SiO_2/l Wasser.

Der Zeitbedarf für drei nebeneinander angesetzte Bestimmungen beträgt etwa $1^1/_4$ Std.

Es wird weiterhin gezeigt, daß tridestilliertes Wasser, hergestellt in einer Quarzapparatur, für die Blindwertbestimmung ungeeignet ist, weil das Wasser aus der Quarzapparatur wieder Kieselsäure aufnimmt. Mit „Amberlite IRA 400" entkieseltes Wasser dagegen zeigt keine meßbaren Mengen an Kieselsäure mehr und ist daher für die Blindwertbestimmung und die Herstellung von Reagenslösungen hervorragend geeignet.

Das beschriebene Verfahren dürfte außer für die Kieselsäurebestimmung in kieselsäurearmen Wässern besonders geeignet sein für die Kieselsäurebestimmung in Lösungen, die eine nicht extrahierbare Eigenfärbung aufweisen, wie z. B. bei Anwesenheit von Ni, Cu, Co-salzen usw.

Herrn Haupt möchte ich an dieser Stelle für die sorgfältige Durchführung der Untersuchungen danken.

Literatur

[1] Bochem, J.: Mitt. Vereinig. Großkesselbesitzer **19**, 150 (1952); vgl. auch Schleicher, A., u. J. Bochem: diese Z. **136**, 4 (1952). — [2] De Sesa, M. A., u. L. B. Rogers: Analyt. Chemistry **26**, 1381 (1954); vgl. diese Z. **147**, 127 (1955). — [3] Eckert, G.: diese Z. **161**, 421 (1958). — [4] Filippova, N. J., u. L. J. Kuznecova: Zavodskaja Laborat. **16**, 536 (1950); vgl. diese Z. **137**, 388 (1953). — [5] Huré, J., u. T. Ortis: Bull. Soc. chim. France Mém. **16**, 834 (1949). — Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **31**, 834 (1949); vgl. diese Z. **134**, 144 (1951/52). — [6] Kato, T., Y. Okinaka u. K. Oizumi: Techn. Rep. Tôhoku Unv. Sendai Japan **15**, 70 (1950); nach Chem. Zbl. 1950—54 (2. Sonderband) 1195 S. — [7] Ruf, E.: diese Z. **151**, 169 (1956). — [8] Wadelin, C., u. M. G. Mellon: Analyt. Chemistry **25**, 1668 (1953); vgl. diese Z. **144**, 148 (1955). — [9] Yokosuka, S.: Jap. Analyst. **5**, 282 (1956); vgl. diese Z. **156**, 205 (1957). — [10] Zimmermann: Die Chemie 55. Jahrgang Nr. 3/4 1942 s. auch VGB Richtlinien 4. Aufl.

W. Sonnenschein, Spinnfaser Aktiengesellschaft, Kassel-Bettenhausen, Postf. 23

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Die Fällung komplexer Ionen der Übergangsmetalle mit wasserlöslichen Kunststoffen

Von

MAX ZIEGLER

(Eingegangen am 13. Februar 1959)

Aminoplaste niedriger Polymerisationsstufen sind wasserlöslich und stellen Kationen dar. Derartige Kationenharze, die aus Harnstoffderivaten durch Kondensation mit Formaldehyd gewonnen werden, bieten die Möglichkeit, mit komplexen Anionen der Übergangsmetalle in Reaktion zu treten. Es erfolgt insbesondere mit den Halogenoidkomplexen der Übergangsmetalle Fällung schwerlöslicher Niederschläge. Beispiele für geeignete Kationenharze sind Lyofix-SB. konz. (Ciba/Basel), Wofafix (VEB Wolfen), Astorit (VEB Fettchemie) oder Fibrofix (Courtaulds).

Die Fällungsreaktionen, die in nachstehender Tabelle für Lyofix-SB., konz., wiedergegeben sind, sind recht empfindlich.

Tabelle

Metallion	Jodokomplex	Rhodanidkomplex	Azidkomplex
Co^{2+}	—	Blaue Fällung	—
UO_2^{2+}	—	Weißgelbe Fällung	Hellgelbe Fällung
Pd^{2+}	Umbrafarbige Fällung	Hellrotbraune Fällung	Bräunlichgelbe Fällung
Cu^{2+}	—	Braune Fällung	Grünlichbraune Fällg.
Fe^{3+}	—	Rote—tiefrote Fällung	Rote Fällung
Bi^{3+}	Orangefarbige Fällung	Citronengelbe Fällung	—
Sb^{3+}	Citronengelbe Fällung	—	—
Au^{3+}	Braune Fällung	—	Orangebraune Fällung

Die Fällungen des Cyanato- und des Nitritokomplexes von Au^{3+} sind weiß bzw. gelbweiß gefärbt.

Für die Fällungsempfindlichkeiten seien folgende Beispiele genannt:

Wismut, Rhodanokomplex: 10 mg Bi/l liefern momentan eine hellgelbe Fällung, die sich nach kurzer Zeit unter Farbvertiefung zusammenballt.

Palladium, Jodokomplex: 5 mg Pd/l ergeben beim Zusatz von Lyofixlösung nach kurzer Zeit eine braune Fällung.

Die genannten Kunststoffe sind andererseits durch die komplexen Ionen der Übergangsmetalle als farbige, formbare, schwerlösliche Produkte fällbar.

Als Reagens dient eine 5%ige wäßrige Lösung von Lyofix-SB., konz. Die Ionen $(SCN)^-$ und J^- liefern mit dem Reagens weiße, weniger schwerlösliche Fällungen als die oben genannten komplexen Anionen der Übergangsmetalle. Über Anwendungen der Fällungsverfahren mit Bezug auf die Übergangsmetalle oder die Aminoplaste wird berichtet werden.

Herr Prof. Dr. O. Glemser, Direktor des Anorganisch-Chemischen Instituts, förderte die laufende Untersuchung, wofür ich meinen aufrichtigen Dank ausspreche.

Dr. M. Ziegler, Göttingen, Hospitalstraße 8/10

Aus dem chemischen Laboratorium der Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol

Photometrische Molybdänbestimmung neben Wolfram als Molybdän(V)-ÄDTA-Komplex

Von

E. Lassner und R. Scharf

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 16. Februar 1959)

An Hand von polarographischen Untersuchungen ÄDTA-haltiger Molybdän(V)-lösungen stellten erstmalig Pecsok u. Sawyer[2] die Existenz eines stabilen Molybdän(V)-ÄDTA-Chelats fest. Aus polarographischen Daten, potentiometrischen Ergebnissen, spektrophotometrischen Messungen und Analysen des isolierten Chelats konnte eine Komplexzusammensetzung von Mo^V: ÄDTA = 2:1 abgeleitet werden. Dasselbe Molverhältnis wurde auch von uns bei der komplexometrischen Titration von Molybdän(V)-lösungen[1] festgestellt.

Wie bereits früher berichtet[1,2] zeigen mit ÄDTA versetzte Molybdän(V)-lösungen eine deutliche Gelbfärbung. Das Absorptionsspektrum solcher Lösungen, welches bei 298 mμ ein Maximum besitzt, ist zwar gleich dem reiner Molybdän(V)-lösungen, die jedoch auf Grund der leichten Oxydierbarkeit nicht beständig sind. Durch den ÄDTA-Zusatz kommt es lediglich zu einer Stabilisierung der fünfwertigen Stufe des Molybdäns gegenüber Oxydation. Dies deutet auf eine größere Stabilität des Molybdän(V)-komplexonats gegenüber der des sechswertigen.

Es war naheliegend, die Gelbfärbung in bezug auf ihre Eignung zur photometrischen Bestimmung des Molybdäns zu untersuchen. Die Färbung ist bei weitem nicht so intensiv wie mit den sonst gebräuchlichen Reagentien zur photometrischen Molybdänbestimmung (Dithiol, Phenylhydrazin, Rhodanid usw.). Dies ist jedoch kein Nachteil, da man dadurch in der Lage ist, auch größere Molybdänmengen ohne allzu große Verdünnung und dem damit verbundenen größeren Fehler zu photometrieren.

Experimentelles

Ausgehend von den bei der komplexometrischen Molybdänbestimmung[1] gemachten Erfahrungen führten wir die Reduktion $Mo^{VI} \rightarrow Mo^{V}$ durch Sieden der schwach schwefelsauren Lösung in Gegenwart von Weinsäure und ÄDTA-Überschuß mit Hydrazinsulfat durch. Derart reduzierte Lösungen sind im stärker sauren Bereich als p_H 0,5 grün gefärbt, von p_H 0,5 aufwärts bis in den stark alkalischen Bereich tritt die oben erwähnte Gelbfärbung auf, deren Intensität eine merkliche p_H-Abhängigkeit zeigt. Im sauren Medium ist die Färbung zeitlich konstant, während sie im alkalischen Bereich mit zunehmender Stehzeit rasch abnimmt. Dies läßt sich auf eine Oxydation des fünfwertigen Molybdäns zurückführen (Hydrazin wirkt im alkalischen Medium nicht mehr reduzierend). Sorgt man jedoch für das Vorhandensein eines auch im Alkalischen wirksamen Reduktionsmittels, z. B. Ascorbinsäure, so bleibt auch hier die Extinktion konstant.

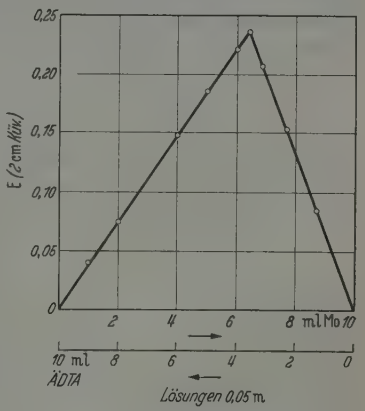


Abb. 1. Job-Diagramm: Mo^{V}-ÄDTA, p_H 10 (Ammoniak-Ammoniumchloridpuffer), Zeiss-Elko-Photometer, Filter S 38

Wie die Aufnahme eines *Job*-Diagrammes (Abb. 1) gezeigt hat, liegt im alkalischen Bereich dieselbe Komplexzusammensetzung wie im sauren vor.

Aus Gründen der einfacheren Durchführung und auch um etwaigen Störungen durch Absorption der Ascorbinsäure bzw. ihrer Oxydationsprodukte aus dem Weg zu gehen, führten wir alle weiteren Messungen in saurem Medium durch. Zur Konstanthaltung des p_H-Wertes wurde Acetatpuffer verwendet.

Zu sämtlichen Messungen diente ein Zeiss-Elko-Photometer mit Farbfiltern. Obwohl das Absorptionsmaximum im nahen UV-Licht liegt, hat es sich doch als günstig erwiesen, die Extinktion im blauen Bereich des sichtbaren Lichtes zu messen. Die Streuungen der Meßergebnisse, hervorgerufen durch sonstige, im UV absorbierende Substanzen konnten auf diese Weise kleiner gehalten werden. Aus diesem Grund wurde mit dem Zeiss-Filter S45E gearbeitet, welches ein Durchlässigkeitsmaximum bei 446 mμ und eine Halbwertsbreite von 23 mμ besitzt.

Sofern man für eine Maskierung mit Weinsäure sorgt, ruft Wolfram auch bei 200fachem Überschuß keine Störungen hervor.

Arbeitsvorschrift

Lösungen und Reagentien. Etwa 0,05 m Molybdänlösung wird hergestellt durch Lösen von Ammoniummolybdat p.a. in Wasser. Die genaue Gehaltsermittlung erfolgt durch Titration mit Bleilösung nach Püschel, Lassner u. Scharf[3].

Außerdem werden benötigt 10%ige ÄDTA-Lösung, 40%ige Weinsäurelösung, Natriumacetatlösung (400 g/l), festes Hydrazinsulfat, Schwefelsäure (1:1).

Bestimmung. Die annähernd neutrale Probenlösung wird in einem Becherglas mit 10 ml ÄDTA-Lösung, 25 ml Weinsäurelösung, 2—3 g Hydrazinsulfat und 5 ml Schwefelsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Das Probenvolumen soll etwa 100 ml betragen. Man kocht 10 min, setzt 10 ml Natriumacetatlösung zu und kühlt auf Zimmertemperatur ab. Sodann überführt man in einen 250 ml-Meßkolben und füllt mit dest. Wasser zur Marke auf. Ein Blindwert mit sämtlichen verwendeten Reagentien wird gleich behandelt. Nach gutem Durchmischen des Kolbeninhaltes kann sofort die Extinktion der Probenlösung gegen den Blindwert gemessen werden. Die Messung erfolgt mit Filter S 45 E, Küvette 5 cm bzw. bei höheren Konzentrationen 2 cm.

Zur Erstellung der Eichkurve werden gemessene Mengen der Molybdänstandardlösung nach obiger Arbeitsvorschrift behandelt.

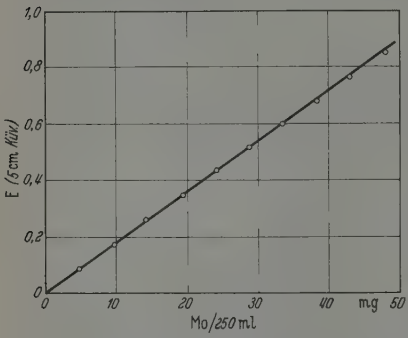


Abb. 2. Eichkurve zur photometrischen Mo-Bestimmung als Mo^{V}-ÄDTA-Komplex. Zeiss-Elko-Photometer, Filter S 45 E

Ergebnisse

Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, ist die Eichkurve eine Gerade und das Lambert-Beersche Gesetz über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich von 2—50 mg Mo/250 ml gültig.

Tabelle. *Ergebnisse*

Extinktion	mg Mo geg.	mg Mo gef.	mg Mo Diff.	neben mg W	Extinktion	mg Mo geg.	mg Mo gef.	mg Mo Diff.	neben mg W
0,049	2,4	2,6	+ 0,2	—	0,765*	43,2	42,8	— 0,4	—
0,092	4,8	5,0	+ 0,2	—	0,850*	48,1	47,6	— 0,5	—
0,178	9,6	9,8	+ 0,2	—	0,050	2,4	2,7	+ 0,3	50
0,264	14,4	14,6	+ 0,2	—	0,049	2,4	2,6	+ 0,2	500
0,346	19,2	19,3	+ 0,1	—	0,091	4,8	5,0	+ 0,2	100
0,430	24,1	24,1	0,0	—	0,176	9,6	9,7	+ 0,1	100
0,515	28,9	28,9	0,0	—	0,178	9,6	9,8	+ 0,2	200
0,600*	33,7	33,6	— 0,1	—	0,180	9,6	9,9	+ 0,3	500
0,682*	38,5	38,2	— 0,3	—	0,347	19,2	19,3	+ 0,1	200

* Die Extinktion dieser Proben wurde in 2 cm-Küvetten gemessen und auf 5 cm Schichtdicke umgerechnet.

Die Tabelle gibt einen Auszug einer großen Reihe von Meßergebnissen wieder. Der Fehler liegt in der üblichen Größenordnung photometrischer

Bestimmungen — 1 bis 3 Rel.-% bei Molybdänkonzentrationen von 10 bis 50 mg in 250 ml Lösung. Bei niedrigeren Konzentrationen ist er entsprechend höher. Eine Vergrößerung des Fehlers durch anwesendes Wolfram ist bis zum 500fachen Überschuß nicht feststellbar.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß die Gelbfärbung des Molybdän(V)-ÄDTA-Chelats zur photometrischen Bestimmmung von Molybdän verwendet werden kann. Die Methode bietet gegenüber den sonst gebräuchlichen Verfahren den Vorteil, daß auf Grund der geringeren Farbintensität auch bei höheren Molybdänkonzentrationen brauchbare Resultate erhalten werden. Das Lambert-Beersche Gesetz ist über einen Konzentrationsbereich von 2—50 mg Mo in 250 ml Lösung erfüllt. Die Extinktionsmessung ist mit einfachen Filterphotometern im blauen Bereich durchführbar. Der Fehler beträgt im Mittel 1—3% relativ. Wolfram stört auch bei 500fachem Überschuß nicht.

Literatur

[1] Lassner, E., u. R. Scharf: diese Z. **167**, 114 (1959). — [2] Pecsok, R. L., u. D. T. Sawyer: J. Amer. chem. Soc. **78**, 5496 (1956). — [3] Püschel, R., E. Lassner u. R. Scharf: diese Z. **163**, 104 (1958).

Dipl.-Ing., Dr. Techn. E. Lassner, Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol, Österr.

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin

Papierchromatographische Analyse von Oxin-Vioform-Mischungen

Von

Angelo Castiglioni

(Eingegangen am 18. Februar 1959)

Zum Nachweis und zur chromatographischen Bestimmung von Oxin (8-Hydroxychinolin) neben Vioform (5-Chlor-7-jod-8-hydroxychinolin) benutzte Hoffmann[1] die Adsorption auf einer Aluminiumhydroxydsäule nach Abtrennung des Oxins von Vioform durch Destillation der neutralen Lösung in einem Dampfstrom. Die Abtrennung ist notwendig, weil zum Nachweis die gelbgrüne Fluorescenz des Oxins im ultravioletten Licht dient und das Vioform eine ähnliche Fluorescenz zeigt.

Nach meinen Versuchen ist die Gegenwart der beiden Bestandteile in der Mischung leichter zu erkennen, wenn man sie mittels Papierchromatographie und Papierelektrophorese trennt und dann das Chromatogramm im ultravioletten Lichte prüft. Auch auf dem Papier verdeckt

die gelbe Fluorescenz des Oxins die gelbgrüne von Vioform, und der Nachweis der Fluorescenz ist daher erst nach der Trennung möglich.

Bei der aufsteigenden Chromatographie hat sich als Eluierungsmittel eine Mischung von Butanol und Ammoniumhydroxyd als besonders geeignet erwiesen. Während das Vioform am Startpunkt bleibt, wandert das Oxin bis zur Flüssigkeitsfront, so daß eine scharfe Trennung der beiden Komponenten in einer einzigen Stunde erreicht wird.

Ebenso einfach und scharf erfolgt die Trennung durch Elektrophorese auf Papier, wenn man als Verbindungsflüssigkeit zwischen den beiden Elektroden eine wäßrige 0,5%ige NaOH-Lösung benutzt und einen Strom von 2 Milliamp. je Millimeter Breite des Streifens etwa 3 Std lang hindurchleitet. Das Vioform zeigt eine größere Wanderungsgeschwindigkeit, und der entsprechende Fleck unterscheidet sich scharf von dem des langsamer folgenden Oxins.

Bei den beiden angegebenen Methoden sind Trennung und Erkennung noch genau, wenn in der auf das Papier aufgetragenen Flüssigkeitsmenge auch nur 2 μg einer jeden Komponente der Mischung vorhanden sind.

Zur aufsteigenden Chromatographie trägt man auf einen Streifen Whatman-Papier Nr. 1 einige Tropfen Lösung der Mischung in 95%igem Alkohol auf und taucht das Ende des Streifens mit den Lösungstropfen in ein Gemisch von 4 Teilen n-Butanol und 1 Teil konz. Ammoniumhydroxyd (D 0,88). Nach ungefähr 1 Std kann man den Streifen herausziehen, trocknen und im Woodschen Licht untersuchen. Das Vioform mit seiner charakteristischen gelbgrünen Fluorescenz, ist an der Stelle geblieben, wo anfangs die Analysenflüssigkeit aufgetragen worden ist. Das Oxin dagegen ist bis zur Flüssigkeitsfront mit einem R_f-Wert von etwa 0,9 gewandert.

Zur Papierelektrophorese wird der Apparat der Evans Electroselenium Ltd. verwendet und die Analysenflüssigkeit auf etwa 13 cm Entfernung von einem der Enden eines Streifens von Whatman-Papier Nr. 1 von 35 cm Länge und 5 cm Breite gebracht. Der Streifen ist vorher mit 0,5%iger Natronlauge befeuchtet worden. Man läßt einen Strom von 10 Milliamp. 3 Std lang hindurchgehen und kann dann den getrockneten Streifen im Woodschen Licht betrachten. Das Vioform durchläuft während dieser Zeit ungefähr doppelt so lange Strecken (6 cm) wie das Oxin (3,3 cm).

Literatur

[1] Hoffmann, W.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **280**, 442 (1942); vgl. Chem. Abstr. **39**, 1249 (1945).

Prof. A. Castiglioni, Institut für Warenkunde, Piazza Arbarello 8, Turin (Italien)

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin

Papierchromatographische Trennung von 1- und 2-Aminoanthrachinon

Von

Angelo Castiglioni

(Eingegangen am 18. Februar 1959)

Im Jahre 1934 haben sich Brass u. Lauer[1] mit der Adsorption der Hydroxy- und der Aminoanthrachinone auf Baumwollcellulose beschäftigt und festgestellt, daß die Verteilungskoeffizienten zwischen ihrer Lösung in absolutem Alkohol und der Cellulose bei Raumtemperatur und anfänglichen Konzentrationen zwischen 0,02 und 7 Millimolen je 100 ml konstant sind.

Stewart[4] befaßte sich mit der chromatographischen Trennung einiger Anthrachinonverbindungen durch Aluminiumhydroxyd, unter denen sich das 1- und das 2-Aminoanthrachinon befanden. Er bestimmte die entsprechenden Bewegungen der Adsorptionsbande in Abhängigkeit von der durch den Einfluß des Wassers auf das aktivierte Aluminiumhydroxyd und auf das ebenfalls aktivierte Magnesiumcarbonat bewirkten Desaktivierung.

Hoyer[2] trennte das 2-Aminoanthrachinon vom 2-Hydroxyanthrachinon auf einer Calcitsäule, die nur das letztgenannte adsorbiert. Mit der chromatographischen Adsorption einer Reihe von Anthrachinonderivaten auf Aluminiumhydroxyd, darunter 1- und 2-Aminoanthrachinon, beschäftigten sich Rao, Shah u. Venkataraman[3]. Sie untersuchten die Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und der chromatographischen Adsorbierbarkeit dieser Verbindungen.

Ich habe Versuche über die Trennung von 1- und 2-Aminoanthrachinon mittels Papierchromatographie angestellt, worüber im folgenden berichtet werden soll.

Die Mischung beider Substanzen zeigt auf dem Papier je nach dem Mengenverhältnis der beiden Anthrachinonbestandteile eine Färbung zwischen der rosenfarbigen des 1- und der gelben des 2-Aminoanthrachinons. Die Einzelnachweise der beiden Stoffe lassen sich mit Sicherheit nur nach einer scharfen Trennung durchführen, die nach meinen Versuchen auf Papier sowohl mittels der absteigenden als auch mit der aufsteigenden Chromatographie erreicht werden kann.

Bei der absteigenden Chromatographie eignet sich als Eluierungsmittel sowohl eine Mischung aus Benzol und Eisessig (1:3) als auch mit Salzsäure gesättigtes Benzol. Bei Benutzung von Benzol und Essigsäure betragen die R_f-Werte 0,88 bzw. 0,83 für 1- bzw. für 2-Aminoanthrachinon. Bei mit Salzsäure gesättigtem Benzol zeigt das 1-Aminoanthrachinon einen R_f-Wert von etwa 0,96, während das 2-Aminoanthrachinon fast gänzlich auf dem Startpunkt stehenbleibt und eine mehr oder minder lange Streifigkeit aufweist.

Bei der aufsteigenden Chromatographie unter Verwendung von mit Salzsäure gesättigtem Benzol bleibt das 2-Aminoanthrachinon ähnlich wie bei der absteigenden Chromatographie auf dem Startpunkt, das 1-Aminoanthrachinon wird bis zur Flüssigkeitsfront gebracht (R_f 0,94).

Die Trennung durch mit Salzsäure gesättigtes Benzol gelingt nur, wenn das Eluierungsmittel frisch bereitet ist. Von den zu untersuchenden beiden Isomeren werden Lösungen in 95%igem Alkohol hergestellt. Da die Löslichkeit gering ist (sie beträgt nach eigenen Bestimmungen für beide Isomere etwa 0,05% bei 18—19° C), kann man mit Leichtigkeit, auch wenn man nur über kleine Mischungsmengen verfügt, eine gesättigte alkoholische Lösung bereiten, von der man 1 oder 2 Tropfen auf das Papier aufträgt.

Arbeitsvorschrift

Lösungsmittel. Man verwendet entweder eine Mischung von Benzol und Eisessig (1:3) oder mit konz. Salzsäure gesättigtes Benzol. Das letzte erhält man, wenn man in einem Schütteltrichter 2 Teile Benzol mit 1 Teil konz. Salzsäure (D 1,18) durchschüttelt, etwa 10 min stehen läßt und dann das Benzol abscheidet.

Zur absteigenden Chromatographie trägt man auf einen Streifen Whatman-Papier Nr. 1 einen oder zwei Tropfen der in 95%igem Alkohol gesättigten Lösung der Mischung der beiden Aminoanthrachinone auf. Mit beiden Eluierungsmitteln nimmt man die Chromatographie in einem mit Benzoldämpfen gesättigten Raum vor. Nach ungefähr 7 Std zieht man den Streifen heraus und trocknet ihn. Hat man die Benzol-Essigsäuremischung verwendet, so bemerkt man deutlich in der Nähe der Flüssigkeitsfront den roten Fleck des 1-Aminoanthrachinons und weiter hinten den gelben Fleck des 2-Aminoanthrachinons. Bei Verwendung von mit Salzsäure gesättigtem Benzol erscheinen die verschiedenen Färbungen der beiden Isomeren erst, nachdem der in einem Warmluftstrom getrocknete Streifen in einen mit Ammoniak gesättigten Raum gebracht worden ist. Praktisch erscheint an der Stelle, wo anfangs die Analysenflüssigkeit aufgetragen worden ist, alsdann der gelbe Fleck des 2-Aminoanthrachinons und nach der Front zu der rote des 1-Aminoanthrachinons.

Zur aufsteigenden Chromatographie wird der Streifen Whatman-Papier Nr. 1 auf eine kurze Strecke mit dem Teil, wo die alkoholische Lösung der Mischung aufgetragen ist, in mit konz. Salzsäure gesättigtes Benzol getaucht. Nach etwa 2 Std wird der Streifen getrocknet und wie oben angegeben entwickelt. Auch in diesem Falle verbleibt der gelbe Fleck des 2-Aminoanthrachinons in seiner Anfangsstellung, während sich der rote Fleck des 1-Aminoanthrachinons nahe der Front befindet. Die schon erwähnten streifigen Stellen behindern keineswegs ein sicheres Urteil in bezug auf die Gegenwart der beiden Isomeren.

Literatur

[1] Brass, K., u. K. Lauer: Kolloid-Z. **67**, 322 (1934): vgl. Chem. Abstr. **28**, 4956 (1934). — [2] Hoyer, H.: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54**, 413 (1950); vgl. Chem. Abstr. **45**, 6528 (1951). — [3] Rao, N. R., K. H. Shah u. K. Venkataraman: Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A, **34**, 355 (1951); vgl. Chem. Abstr. **47**, 8713 (1953). — [4] Stewart, A.: Discuss. Faraday Soc. **7**, 65 (1949); vgl. Chem. Abstr. **44**, 10446 (1950).

Prof. A. Castiglioni, Institut für Warenkunde, Piazza Arbarello 8, Turin (Italien)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Spektralanalyse. *Ein von der Zusammensetzung und Struktur der Probe unabhängiges spektralanalytisches Verfahren* für alle der Spektralanalyse zugänglichen Elemente beschreibt I. M. Kustanovič[1]. Das zu bestimmende Element wird während des Verdampfungsvorganges durch gleichzeitig eingeleitetes Chlor in sein Chlorid übergeführt. Verf. hat zu diesem Zweck ein besonderes Elektrodenstativ und eine besondere Graphitelektrode entwickelt (siehe Abb. 1 u. 2). Die in Abb. 2 gezeigte untere Elektrode, deren Abmaße und elektrischer Widerstand bei allen Versuchen konstant gehalten werden müssen, wird zwischen den Schrauben *1* und *2* fixiert und durch einen Strom von 100—180 A auf etwa 2200° C erwärmt (die Maximaltemperatur im Innern der Elektrode beträgt bis zu 2900° C). Die zu untersuchende Probe (etwa 20 mg), vermischt mit dem inneren Standard und Kohlepulver, wird in die Bohrung der Elektrode gefüllt. Die vollständige Füllung der Elektrode wird mit Röntgenlicht überprüft. Oberhalb und unterhalb der Probe wird die Elektrode mit grobem Kohlepulver gefüllt. Als Gegenelektrode dient eine Graphit- oder Kupferelektrode (⌀ 6 mm), die durch *3* gehalten wird. Während des Abfunkvorganges wird ein Chlorstrom (etwa 1,3 l/min) durch die Elektrode geblasen. Bei kleinerer Strömungsgeschwindigkeit sinkt die Genauigkeit der Methode und es werden kleinere Werte erhalten. Als innerer Standard (etwa $^1/_4$ der Probenmenge) werden wasserfreie Salze von Kobalt, Nickel, Kupfer oder anderen Metallen zugesetzt. Die Reproduzierbarkeit und die Konstanz der Eichgeraden für alle

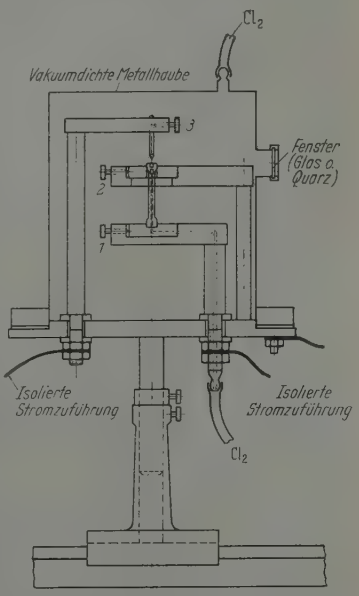


Abb. 1. Stativ nach Kustanovič

Substanzen hängen in hohem Maße von der Temperaturkonstanz des Flammenbogens ab, die deshalb mit Hilfe eines Voltmeters und eines Oscillographen kontrolliert wird. Bei langsamem Verdampfen der geringen Probenmenge bleibt die Temperatur des Flammenbogens praktisch konstant, vor allem wenn eine Kupferelektrode verwendet wird. Unter diesen Bedingungen ist es möglich, für jedes Element unabhängig von der Zusammensetzung der Probe eine einzige Eichgerade zu verwenden. Der mittlere quadratische Fehler, der bei Bestimmungen nach diesem Verfahren ermittelt worden ist, beträgt etwa 5% für die Mehrzahl der bestimmten Elemente.

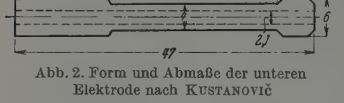


Abb. 2. Form und Abmaße der unteren Elektrode nach KUSTANOVIČ

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1332—1335 (1957) [Russisch]. Industr. Technikum Magnitogorsk (UdSSR). H. WUNDERLICH

Entwicklungsrichtungen der automatischen spektrochemischen Analyse, die einerseits durch die analytischen Probleme und andererseits durch die Forderung nach besserer Reproduzierbarkeit vorgegeben sind, behandelt A. C. MENZIES[1]. Besonders gut hat sich ein kleines Instrument, „Metal ratio analyser" (Firma Hilger & Watts, London) mit Monochromatorfiltern und Multipliern z. B. zur Bestimmung des Verhältnisses zweier Bestandteile von Legierungen bewährt, deren eines das Grundmetall darstellt. Seine hohe Lichtstärke ist unter anderem entscheidend wichtig bei der Analyse elektrolytisch auf Eisen niedergeschlagener Zink-Eisenschichten. Hierfür kann nur eine relativ schwache Tesla-Entladung verwendet werden, die die Schicht zwar nicht durchschlägt, aber auch sehr lichtschwach ist. Trotzdem reicht die Lichtstärke der Apparatur aus, um bei 10 sec Vorfunk- und 20 sec Belichtungszeit bei Schichtdicken von nur 2,5 μ einwandfreie Analysen ohne Störungen durch die Eisenunterlage durchzuführen. Auch für die Analyse von Zn-Al-Legierungen mit den kleinen Al-Gehalten von 3—5% sowie von Cu-Zn-Legierungen mit den großen Zn-Gehalten von 30—37% hat sich das Gerät gut bewährt. — Ein anderes wichtiges Problem ist die Analyse von Cu-Zn-Legierungen mit wechselnden Gehalten an Blei. Hier macht sich im allgemeinen der sogenannte „Einfluß dritter Partner" sehr störend bemerkbar. Verf. eliminiert ihn durch Messung der optischen Absorption der Cu-Linie 3247 Å. Lösungen des Analysenmaterials werden zerstäubt einer Flamme zugeführt. Die Flamme wird mit dem Licht einer Kupfer-Hohlkathoden-Entladung durchstrahlt und je nach dem Kupfergehalt der Flammengase erscheint die Strahlung mehr oder minder durch Absorption der Kupfergrundlinien geschwächt. Die mit dem Spektrophotometer „Uvispek" (Firma Hilger & Watts) gemessene optische Dichte der Flamme liefert gegen die Kupferkonzentration aufgetragen eine durch die Meßpunkte gut belegte Eichkurve, bei der auch dann keine „Ausreißer" auftreten, wenn der Analysenlösung Blei zugesetzt worden ist. — Zum Schluß geht der Verf. noch auf die Möglichkeiten zur Steigerung der Analysengenauigkeit durch Verbesserung der Anregungsbedingungen ein. Da auch bei gesteuerten Funkenentladungen nicht alle Durchschläge genau übereinstimmen, muß eine Steigerung der Anzahl der Entladungen je Zeiteinheit eine statistische Verbesserung ergeben. Andererseits läßt sich auch von der Empfängerseite her eine Verbesserung der Genauigkeit erwarten, wenn ein und derselbe Multiplier zur Messung vieler Elemente verwendet wird, so daß Unterschiede in der Empfindlichkeit der verschiedenen bisher benutzten Multipliers keine Rolle mehr spielen. Dies wird erreicht mit Hilfe von vier Spalten, durch die das Licht auf *einen* Multiplier fällt. In Verbindung mit Verschlüssen und geeignet betätigten Schaltern

können so für vier verschiedene Linien vier Kondensatoren aufgeladen werden, deren Spannungen dann als Maß für die Intensitäten der vier Linien dienen.

[1] Spectrochim. Acta **11**, 106—110 (1957) Hilger & Watts, London (England).

J. VAN CALKER

Für die Zugabe von Standardsubstanzen bei flammenphotometrischen Analysen geben S. FUKUSHIMA, K. YUKAWA, M. SHIGEMOTO und K. OTOZAI[1] eine neue Anwendungsmöglichkeit. Mit dieser Arbeit setzen FUKUSHIMA u. Mitarb. ihre bisherigen[2] Bemühungen fort, ein Auswerteverfahren für die Flammenphotometrie zu entwickeln, das die Einflüsse der „dritten Partner" berücksichtigt. Das beschriebene Verfahren bezieht sich nur auf die *multiplikative* Beeinflussung, bei der die Linienintensität eines Elementes infolge physikalisch-chemischer Einflüsse der Begleitstoffe verstärkt oder geschwächt wird. Der Fall der stets positiven *additiven* Beeinflussung, der auf unzureichende optische Auflösung der Apparatur zurückgeht, wird nicht betrachtet. In den beiden früheren Arbeiten war festgestellt worden, daß die multiplikative Störung der Alkalielemente Li, Na, K und Rb in großem Umfang einem Gesetz folgt. Besteht nämlich für eine reine Alkalisalzlösung die Beziehung $I = f_{(C)}$, so gilt für die Intensität I^* der betrachteten Linie bei Anwesenheit anderer Stoffe $I^* = n \cdot f_{(m \cdot C)}$. Der Faktor m wird als Konzentrationskoeffizient, n als Intensitätskoeffizient der Störung bezeichnet. Ist einer der beiden Faktoren 1, so vereinfacht sich die Behandlung. Beide möglichen Fälle sind bereits in den vorhergehenden Arbeiten[2] abgehandelt. Die Verff. wenden sich hier dem allgemeineren Fall zu, wo n und m beliebige Werte annehmen können, die nicht bekannt zu sein brauchen. Die Eichkurve braucht in dem betrachteten Abschnitt nicht geradlinig zu verlaufen. Als Beispiel wird erläutert, wie eine Analyse auf Natrium durchgeführt wird, bei der außer NaCl als Begleitstoffe 5% Äthylalkohol, 3% Zucker, 1% $BaCl_2$ und 1% KCl vorliegen. Man stellt zunächst eine Eichkurve für reine Kochsalzlösungen auf. Von Teilen der Analysenlösung mit den Begleitstoffen wird durch Zugabe von Standardsubstanzen eine Konzentrationsreihe $c_0 = x$; $c_1 = x + \delta_1$; $c_2 = x + \delta_2$ hergestellt, die im Beispiel so angelegt ist, daß das Intensitätsverhältnis $I_{x+\delta 1}/I_x$ den Wert 1,2 und $I_{x+\delta 2}/I_x$ den Wert 2,5 erreicht. Es wird gezeigt, daß es sich empfiehlt, die Differenz zwischen diesen beiden Werten nicht zu klein zu machen. Infolge der vorausgesetzten Gültigkeit der angegebenen Beziehung für I^* kann durch Rechnung die Transformation (Verschiebung der Eichkurve parallel zur Konzentrationsachse durch log $1/m$ und Verschiebung parallel zur Intensitätsachse durch log n) für den Übergang zwischen den beiden Konzentrationsfunktionen („specified curve" für das reine NaCl, „concomitant curve" für die Analysenlösung mit den Begleitstoffen) festgestellt werden. Die zunächst naturgemäß unbestimmte Lage der mit den Begleitstoffen aufgestellten Eichreihe im Koordinatensystem kann so festgelegt und die gesuchte Konzentration an NaCl ermittelt werden. Für das durchgeführte Beispiel ergab sich ein Minderbefund von nur 2.9%. Es wurde der Einfluß weiterer Begleitstoffe untersucht (1% Trichloressigsäure, 2% Schwefelsäure, 5% Essigsäure und 0,5% Kaliumchlorid). Nur in Ausnahmefällen überschritt der Analysenfehler 10%. Bei der Aufstellung der Grundeichkurve („specified") wurden häufig zeitliche Schwankungen beobachtet, deshalb wurde die Eichkurve mit den Begleitern („concomitant") dicht hinter der ersteren aufgestellt. Für eigene Arbeiten kann also nicht auf die mitgeteilte Grundeichkurve zurückgegriffen werden. Die Untersuchungen wurden für genau beschriebene Anregungsbedingungen (Beckman-Brenner für Acetylen und Sauerstoff) durchgeführt. Die Verff. weisen darauf hin, daß der Einfluß anderer Anregungsbedingungen noch zu untersuchen wäre. Das beschriebene Verfahren ist kein Schnellverfahren, stellt aber sicherlich einen Fortschritt für die Flammenphotometrie dar, da für seine Anwendung nur die Kenntnis der qualitativen

Zusammensetzung der Probe erforderlich ist, nicht aber die quantitative Analyse der Begleitstoffe.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 553—570. Univ. Osaka (Japan). — [2] Fukushima, S., M. Shigemoto, I. Kato u. K. Otozai: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 35; Fukushima, S., K. Takahashi, S. Terasaka u. K. Otozai: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 183; vgl. diese Z. **158**, 201, 202 (1957). S. Eckhard

Chromatographische Trennungen mit Hilfe von komplexbildenden Adsorbentien empfehlen A. M. Gurvič und T. B. Gapon[1]. Als Säulenfüllung kann Aktivkohle dienen, die mit einem Komplexbildner beladen ist (z.B. mit Dimethylglyoxim, α-Nitroso-β-naphthol oder o-Hydroxychinolin), während im unteren Teil der Trennsäule reine Aktivkohle eingefüllt wird, um eine Elution des Komplexbildners und der gebildeten Komplexe zu unterdrücken. Hierdurch wird gleichzeitig die Betriebsdauer erhöht und die Trennleistung gesteigert. Eine Säule mit Dimethylglyoxim auf Aktivkohle (1 : 10) ermöglicht die Reinigung von Zinksulfat oder Cadmiumsulfat von beigemengtem Fe, Co, Ni und Cu (p_H 5,8—6,0); dabei waren die Konzentrationen im Eluat: Fe: $\leq 4 \cdot 10^{-5}$ %, Cu: $< 10^{-6}$ %, Ni und Co: $< 10^{-5}$ % (bezogen auf das feste Salzgemisch). [Gleiche Ergebnisse wurden bei Verwendung von α-Nitroso-β-naphthol erzielt (p_H 5,0 —5,2), welches vor allem bei höheren Kobaltgehalten zu empfehlen ist.] Das in der Säule durch Dimethylglyoxim adsorbierte Nickel kann mit 5%iger Salzsäure eluiert werden. Mit Aluminiumoxyd/Dimethylglyoxim-Füllungen lassen sich noch trennen und nachweisen: 0,4 μg Nickel bei der Verdünnung 1 : 250000 und 3700fachem Kobaltüberschuß sowie 2,9 μg Kobalt bei der Verdünnung 1 : 34500 und 500fachem Nickelüberschuß. Verff. untersuchen den Ablauf der Komplexbildung und geben für die Reaktion der Metalle mit Dimethylglyoxim (H_2 Dm) folgende Gleichung an: $MeCl_2 + 2\ H_2Dm \rightleftharpoons Me(H\ Dm)_2 + 2\ HCl$. Verff. konnten ferner die Existenz eines Fe^{III}-Dimethylglyoximkomplexes nachweisen.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1037—1042 (1957) [Russisch]. Physikal.-Chem. Inst. Akad. Wiss. UdSSR. H. Wunderlich

Papierchromatographie. Der derzeitige Stand (bis 1957) der „*Papierchromatographie mit radialer Entwicklung*" wird von L. Peyron[1] zusammenfassend dargestellt. Unter den Begriff „Chromatographie mit radialer Entwicklung" faßt der Verf. alle diejenigen Arbeitsweisen zusammen, bei denen die zu trennenden Substanzen vom Startfleck aus als kreisförmige Zonen wandern, also nicht nur die eigentliche Rundfiltertechnik, sondern auch diejenigen Verfahren, die sich der von Matthias angegebenen Streifenform oder verwandter Formen bedienen. Alle diese Arbeitsweisen werden je nach der Papierform und der Art der Laufmittelzufuhr verschiedenen methodischen Gruppen zugeordnet. — Der zweite Teil der Arbeit enthält eine reichhaltige Bibliographie zur Anwendung dieser Arbeitsweisen (302 Literaturzitate).

[1] Bull. Soc. chim. France **1958**, 889—899. Lab. Rech. Éts A. Chiris, Grasse (Frankreich). H. Hartkamp

Die bei der *zweidimensionalen Papierchromatographie* oftmals störende Beeinflussung des zweiten Laufes durch die vom ersten Lauf herrührenden, im Papier verbliebenen Rückstände des Laufmittels und gegebenenfalls auch der Puffersubstanzen schalten U. Vetsch und H. Lüthi[1] dadurch aus, daß sie mehrere Proben des zu trennenden Substanzgemisches zunächst auf einem Bogen eindimensional chromatographieren. Eines der resultierenden Chromatogramme dient zur Lokalisierung der Flecken. Die übrigen Streifen werden unmittelbar neben den Flecken

abgeschnitten und mit einem neuen Papierbogen vernäht, dessen Laufeigenschaften den Erfordernissen des zweiten Laufes hinsichtlich Laufmittel, Fließgeschwindigkeit und gewünschter Trennung unabhängig vom ersten Lauf angepaßt werden können. Vor dem zweiten Lauf können zum Zwecke der leichteren und sichereren Identifizierung Vergleichssubstanzen aufgetragen werden. Die Verff. demonstrieren diese Arbeitsweise am Beispiel der Trennung von 15 Aminosäuren, die mit Ausnahme von Leucin und Isoleucin sämtlich gut getrennt werden. Im ersten Lauf wird auf ungepuffertem Papier mit einem Laufmittel aus Butanol-Essigsäure-Wasser (8 : 2 : 2 oder 4 : 1 : 5) gearbeitet; im zweiten Lauf auf gepuffertem Papier (p_H 9,3) mit einem Phenol-Kresolgemisch (1 : 1). — Das Chromatogramm kann auch nach dem ersten Lauf in Teilabschnitte zerlegt werden, die beim zweiten Lauf mit verschiedenen Laufmitteln oder Puffern behandelt werden.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **49**, 29—35 (1958). Eidgen. Versuchsanstalt Obst-, Wein- und Gartenbau, Wädenswil (Schweiz). H. Hartkamp

Über die Anwendung der Fluorescenz in der Chromatographie berichtet N. M. Zjuskin[1]. Die Fluorescenz von farblosen Stoffen auf Papier und Chromatographiersäulen im Rot und kurzwelligen Infrarot dient zur Sichtbarmachung dieser Stoffe. Zur Anregung der Fluorescenz im sichtbaren Gebiet bis 670 mμ verwendet man ein Flüssigkeitsfilter mit einer Lösung, die 120 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ im Liter enthält. Lichtquelle ist eine 500 W Projektionslampe, die mit einem Ventilator gekühlt wird. Die Fluorescenz kann durch Filter betrachtet oder mit einer Infrarotplatte photographiert werden (Abbildung der Apparatur im Original). Umgekehrt kann man auch Stoffe erkennen, wenn das Papier fluoresciert, die Stoffe aber die Fluorescenz auslöschen. In einer Tabelle werden einige Stoffe und ihre kleinsten Mengen angegeben, die die Fluorescenz des Papiers im Rot und kurzwelligen Infrarot auslöschen. Es sind dies unter anderem die Sulfate von Cu, Co, Cr, Ni und Fe sowie $K_3Fe(CN)_6$ [kleinste Mengen 3 μg/cm^2 ($CuSO_4$) bis 77 μg/cm^2 ($ZnCl_2$)]. Auf Aluminiumoxyd, das selbst nicht fluoresciert, kann man entsprechend Stoffe erkennen, die relativ schwach fluorescieren. Zur Fluorescenzbetrachtung im orangeroten Gebiet nimmt man als Filterflüssigkeit eine Kupferamminkomplexlösung und betrachtet durch ein Filter, das Gelb und Rot durchläßt. Es werden einige organische Stoffe tabelliert, die im Rot und kurzwelligen Infrarot fluorescieren. Die Angaben beziehen sich auf Betrachtung mit einem Filter KS-17.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 793—795 (1958) [Russisch]. Forsch.-Inst. f. Gerichtliche Begutachtungen Kiev (UdSSR). K. Hertzog

Die Lokalisierung UV-absorbierender Substanzen in Papierchromatogrammen durch Herstellung von UV-belichteten photographischen Kontaktabzügen wird weitgehend vereinfacht, wenn man nach einem Vorschlag von H. T. Gordon[1] anstelle der normalen Bromsilberpapiere gegen sichtbares Licht unempfindliche Lichtpauspapiere verwendet. Am besten eignen sich nach den Untersuchungen des Verf. Eisenblaupapiere (Eisen(III)-hexacyanoferrat(III)-papiere), während Diazopapiere oder Eisen(III)-silberpapier weniger empfindlich oder bei gleicher Empfindlichkeit teurer sind. Das mit dem Chromatogramm überdeckte Lichtpauspapier wird mit einer Niederwatt-Quecksilberdampflampe belichtet, wobei die optimale Belichtungszeit vom Lampentyp (Leistung und spektrale Energieverteilung), vom Lampenabstand, von der chromatographischen Papiersorte und der Empfindlichkeit des Lichtpauspapieres abhängt und im Einzelfall empirisch aufzusuchen ist (Größenordnung 1—5 min). Zur Entwicklung spült man 5—10 sec lang unter fließendem Wasser und trocknet in einer geeigneten Trockenpresse. Bei Extinktionskoeffizienten von 10000 bei der Wellenlänge der maximalen Intensität der Hg-Strahlung

kann ein Flecken von einer 0,001 m Substanzlösung noch nachgewiesen werden. Eine Dunkelkammereinrichtung ist bei dieser Arbeitsweise nicht notwendig. — Das Verfahren läßt sich zur Lokalisierung von *kondensierten Aromaten, Sterinen, Carbonsäuren, Heterocyclen* und *anorganischen Substanzen* (Abbildung im Original) heranziehen.

[1] Science (Lancaster, Pa.) **128**, 414—415 (1958). Univ. Berkeley, Calif. (USA).
H. Hartkamp

Einen Apparat zur kontinuierlichen, automatischen Registrierung der Radioaktivität auf Papierchromatogrammen beschreiben J. Vigne und S. Lissitzky[1]. Man läßt wie üblich die in einem β-Endfensterzählrohr ermittelte Aktivität an β-Strahlern auf dem Papierchromatogramm über einen Integrator auf einen Schreiber übertragen, dessen Registrierpapier synchron mit der Bewegung des zu untersuchenden Papierchromatogramms bewegt wird. Die Fläche unter den geschriebenen Aktivitätsmaxima nach Abzug der Nullrate ist proportional der zu bestimmenden Aktivität. Die Genauigkeit der quantitativen *Bestimmung von* ^{131}*J-3-Jodtyrosin* in Mengen von 1,4 nC = 222 Imp/min liegt bei $\pm$ 5%.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 309—313 (1958). Hôp. St. Marguerite und Fac. Méd. Pharm., Marseille (Frankreich). Klaus Brodersen

Elektrophorese. *Ein Gerät zum Auswaschen von Elektrophoresestreifen* beschreibt E. B. L. M. van Nispen tot Pannerden[1]. Es besteht aus einem genügend großen Zylinder mit unterem Ablauf und seitlichem Überlauf, die mittels Gummischlauches verbunden werden. Über diesen Schlauch laufen drei auf einer motorgetriebenen Scheibe montierte Rollen, die den Schlauch zusammendrücken und bei laufender Scheibe die Waschflüssigkeit zusammen mit Luft vom Überlauf absaugen und unten in den Zylinder einpumpen. Die aufsteigenden Luftblasen sorgen für ausreichende Bewegung der in den Zylinder eingehängten Papierstreifen. Einfacher ist es, von unten einen schwachen Luftstrom in den Zylinder einzublasen.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 300—301 (1958). St. Elisabeth's Gasthuis, Arnheim (Niederlande). H. Hartkamp

Ein Gerät zur Anwendung des Radialverfahrens bei elektrophoretischen und elektrorheophoretischen Analysen auf Papier beschreiben S. Berlingozzi, G. Rapi und A. Mazza[1]. Es handelt sich um ein Gerät für Papierscheiben von 18 cm Durchmesser mit Umlauftemperierung. Es kann in geschlossener Kammer, aber auch elektrorheophoretisch, d. h. mit freier Verdampfung bei konstanter Feuchtigkeit und Temperatur gearbeitet werden. Die Handhabung des Geräts bei Anwendung zu Serumanalysen mit Veronalpufferlösungen vom p_H-Wert 8,9 bzw. 8,6 (mit Zusatz von 1% Propylenglykol), die quantitative Bewertung der eluierten Fraktionen mittels Extinktionsmessungen werden näher behandelt, auf die Vorteile des Geräts — Mehrfachanalysen in kurzer Zeit, scharfe Trennungen, geringe Substanzmengen — ist hingewiesen. Ausführlich wird die Theorie des Radialverfahrens behandelt, sie wird durch Messungen belegt. Eingegangen wird auch auf den Nachweis von Substanzen aus der Bestimmung eines Beweglichkeitsindexes nach dieser Methode.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 513—537. Univ. Florenz (Italien). K. Cruse

Eine Apparatur zur kontinuierlichen Ablenkungselektrophorese bei hohen Feldstärken, mit der auf Filterkarton ein gegenüber den bisherigen Verfahren auf Filterpapier als Elektrophoreseträger[1] 20fach höherer Durchsatz möglich ist, beschreibt K. Hannig[2]. In Abweichung vom Verfahren von I. Brattsten und

A. Nilsson[3] wird aber die Joulesche Wärme nicht durch dem Karton anliegende Kühlplatten abgeführt, der in der feuchten Kammer frei hängende Karton wird vielmehr auf einer Seite durch einen auf −10 bis −20°C gekühlten Luft- oder Gasstrom gekühlt, auf seiner andern Seite durch Aufheizen eines daneben hängenden Kartons mit Kondensat versorgt. Kühlung und Heizung werden zweckentsprechend aufeinander abgestimmt. 40 ml Serum können so im Tag verarbeitet werden. — Aufbau der neuen Trennkammer und Versuchsdurchführung, insbesondere methodische Einzelheiten bezüglich der Wahl der Pufferlösung und ihrer Fließgeschwindigkeit werden beschrieben, ebenso die Auftrennung von Abbaupeptiden (durch enzymatische Spaltung von Prokollagen mit krist. Trypsin gewonnen) auf Binzer-Karton Nr. 230 und eine Serumtrennung auf Binzer-Karton Nr. 231 als Anwendungsbeispiele.

[1] Grassmann, W., u. K. Hannig: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **290**, 1 (1952); vgl. diese Z. **140**, 293 (1953). — [2] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **311**, 63—78 (1958). Max-Planck-Inst. f. Eiweiß- u. Lederforsch., München. — [3] Ark. Kemi **3**, 337 (1951). K. Cruse

Versuche zur analytischen Verwendung selektiv durchlässiger Membranelektroden werden von J. S. Parsons[1] beschrieben. Insbesondere wird die Potentialanzeige an einer Amberlite IR-120-Membranelektrode (hergestellt aus Amberlite und Polystyrol als Kleber im Verhältnis 1 : 1; die Herstellungsvorschrift ist im einzelnen angegeben) zwischen zwei Kalomelelektroden als Ableitungen untersucht und festgestellt, daß sie in 10^{-4} bis 1 m Natriumchloridlösungen vorzüglich als *Natriumelektrode* arbeitet. Zusätze von Schwefelsäure, Magnesiumsulfat, Calciumnitrat, Ammoniumsulfat oder Kaliumchlorid beeinflussen die Anzeige, doch kann dieser Einfluß durch Zugaben von (in der obigen Reihenfolge) Dowex-1 in Hydroxydform, von Dowex-1 und ÄDTA (in Säureform) zum Abfangen von Mg und Ca, von Dowex-1 mit Erwärmen und schließlich von Austauschern und Bariumtetraphenyloborat behoben werden. Die kationpermeablen Membranelektroden aus Amberlite IR-120 und aus Amberplex-C-1 werden ferner zu potentiometrischen Titrationen von *Schwefelsäure mit Bariumchlorid* verwendet. Die Analysen sind auf 0,5—1% genau. Die Potentialänderung im Äquivalenzpunkt beträgt 4 mV/0,1 ml 0,1 m Bariumchloridlösung. Ein Natrium- oder Kaliumchloridgehalt wirkt sich allerdings sehr nachteilig aus. — Auch an der Amberlite IRA-400-Membranelektrode als einer anionpermeablen *Elektrode ist Schwefelsäure (mit etwas Essigsäurezusatz) mit Bariumacetat* potentiometrisch bestimmbar. Hier werden im Mittel 100,1% mit einem mittleren Fehler von ± 0,4% wiedergefunden. Salzsäure, Salpetersäure, Na und K, sowie Quecksilber(II)-acetat vergrößern die Fehler. — Sämtliche Elektroden bedürfen einer sorgfältigen Präformierung in den entsprechenden Ionenlösungen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1262—1265 (1958). Amer. Cyanamid Co., Bound Brook, N. J. (USA). K. Cruse

Über p_H-Messungen unter extremen Bedingungen, speziell über die *Temperaturabhängigkeit von p_H-Meßketten* mit Glaselektroden hat K. Schwabe[1] in Fortsetzung einer früheren Mitteilung[2] berichtet und ist dabei auch auf die Gründe für die Diskrepanz zwischen definiertem und durch Messung zugänglichem p_H-Wert eingegangen. Neben dem Einfluß der Diffusionspotentiale, Thermodiffusionspotentiale und der Temperaturabhängigkeit der p_H-Werte von Pufferlösungen werden vor allem an neuen Messungen die Temperaturabhängigkeit des Asymmetriepotentials von Glaselektroden bei wechselnden p_H-Werten diskutiert, auch dessen Zeitabhängigkeit sowie Wege zur Korrektur, ferner der Einfluß der Glaszusammensetzung auf den Alkalifehler bei hohen Temperaturen und die Temperaturabhängigkeit bei Verwendung von Antimon- und Wismutelektroden. Da Einzelpotentiale

auch von Bezugselektroden nicht meßbar sind, wird auch die Temperaturabhängigkeit der durch Messung gegen die Wasserstoffelektrode zugänglichen Meßwerte behandelt, sowohl an Kalomelelektroden wie an Sulfat- und an Acetatelektroden. Herausgestellt ist das Erfordernis, die p_H-Messung an Eichungen mit Pufferlösungen als Standard anzulehnen. — Zwei Bezugselektroden-Konstruktionen für Messungen bei hohen Drucken werden ebenfalls angegeben.

In einem weiteren Bericht geht K. Schwabe[3] besonders auf die Diskrepanz der verschiedenen p_H-Skalen ein, speziell bei *Messung in nicht rein wäßrigen Lösungen*. Im wesentlichen jedoch wird der *Einfluß der Glaszusammensetzung auf die Glaselektrodenfunktion* erörtert, vor allem im Hinblick auf eine Verringerung des Widerstands und der Löslichkeit der Gläser und auf eine geringe Oberflächenleitfähigkeit. Über eine Reihe von Versuchen mit Li-, UO_2-, SnO_2- und TiO_2-Zusätzen wird zusammengefaßt berichtet. Es werden die Eigenschaften einer neuen „Universalglas"-Elektrode angegeben, die bis zum p_H-Wert 13 nahezu linear anzeigt, die auch bei hohen Na^+-Gehalten erst über p_H 10,5 von der Linearität abweicht, die nur einen geringen Säurefehler aufweist und noch niederohmiger ist als Elektroden aus McInnes-Glas. Auch bei 80—120° C waren solche Elektroden noch nach 2 Monaten Betriebszeit einwandfrei. Nach eingehenderer Behandlung der Problematik der p_H-Messung und p_H-Bestimmung bei höheren Temperaturen werden eine Kalomelelektrode mit sondenförmigem Schaft und eine Chinhydronelektrode für Messungen in fluorwasserstoffhaltigen Lösungen beschrieben.

[1] Chemie-Ing.-Techn. **30**, 228—235 (1958). Techn. Hochsch. Dresden. — [2] Schwabe, K.: Chemie-Ing.-Techn. **29**, 656 (1957); vgl. diese Z. **161**, 370 (1958). — [3] Chemiker-Ztg. **82**, 347—354 (1958). K. Cruse

Die theoretischen Zusammenhänge für die Form der Titrationskurven bei der Dead stop-Methode haben Sheau-Shya Kao und Kwang-Hsien Hsu[1] in einer eingehenden Studie untersucht und aus abgeleiteten Formeln die in Abb. 1 u. 2

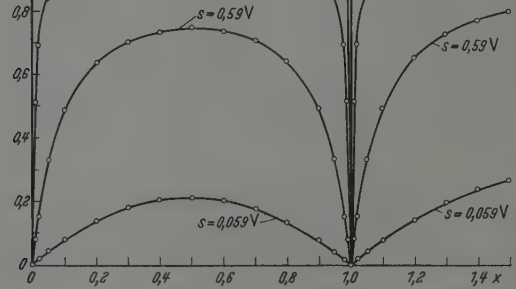


Abb. 1. Titrationskurvenform in Abhängigkeit von der Dead stop-Titrationskonstante nach Kao u. Hsu

wiedergegebenen Abhängigkeiten berechnet. Aufgetragen ist die Ordinate g als Quotient der Stromstärke i im Verlauf der Titration zur Stromstärke i_0 bei der Konzentrationsüberspannung $E_\pi = 0$ ($i_0 = E/R$) gegen den umgesetzten Anteil x als Abszisse. Als Parameter ist in Abb. 1 für konstante Spannung von 59 mV die

„Dead stop-Titrationskonstante" S variiert (definiert zu $S = k \cdot c \cdot R$, mit k als Diffusionsstromkonstante, c als Ausgangskonzentration und R als Gesamtwiderstand), in Abb. 2 dagegen die angelegte Spannung für $S = 0{,}59$. Auf den Vorteil hoher S-Werte wird hingewiesen (Abb. 1), doch wird auch der Nachteil nicht verschwiegen, daß bei zu hohem S-Wert leicht übertitriert werden kann. Der Vorteil

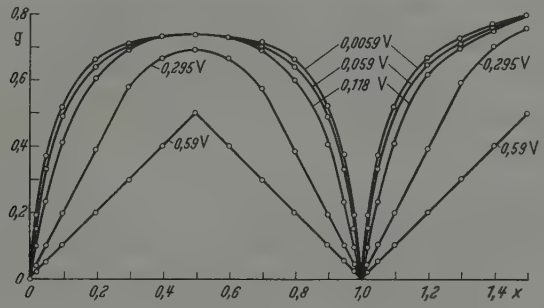


Abb. 2. Titrationskurvenform in Abhängigkeit von der angelegten Spannung nach Kao u. Hsu

der Wahl geringer Spannungen geht aus Abb. 2 deutlich hervor. Betont wird jedoch, daß kleine Spannungen auch entsprechend hohe Galvanometerempfindlichkeiten verlangen. Die Berechnungen befinden sich in bester Übereinstimmung mit Belegversuchen, in denen die Abhängigkeiten bei Titration von Cer(IV)-sulfat mit Eisen(II) geprüft werden.

[1] Acta chim. sinica **24**, 1—18 (1958) [Chinesisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Peking (China). K. Cruse

Apparatur zur coulometrischen Titration. T. Takahashi, E. Niki und H. Sakurai[1] beschreiben ein Gerät für die fortlaufende automatische Konzentrationanzeige des Gehaltes strömender Flüssigkeiten an einer reduzierbaren Komponente unter gleichzeitiger Registrierung. Als Maß dient der Reduktionsstrom, der durch eine coulometrische Titration mit elektrolytisch erzeugtem Brom kontrolliert wird. Die an der Hilfskette erzeugte Spannung dient dabei als Signal und wird, in Wechselstrom transformiert, verstärkt und gleichgerichtet, zur Elektrolyse verwendet, steuert also den Reduktionsstrom. Das Gerät wird als „coulometrisches Titrimeter" bezeichnet. Der theoretische Zusammenhang zwischen Konzentration der reduzierbaren Komponente und der Stromstärke, sowie der Einfluß eines Bromüberschusses werden diskutiert.

In einer zweiten Mitteilung[2] wird auf die *besten Arbeitsbedingungen* eingegangen, die notwendig sind, um vor allem die Proportionalität zwischen der Konzentration der reduzierbaren Komponente und der Stromstärke sicher zu stellen. Bei Arsenbestimmungen wird festgestellt, daß diese Proportionalität um so eher erreicht wird, je besser die angelegte Spannung dem Gleichgewichtspotential gerecht wird. Der Flüssigkeitsdurchsatz muß möglichst klein sein, doch sinkt bei zu geringer Strömungsgeschwindigkeit die Stabilität der Anzeige. Reduktions- und Reaktions-Zelle sind ausführlich beschrieben.

[1] Jap. Analyst **7**, 93—98 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Tokyo (Japan). — [2] Takahashi, T., E. Niki u. H. Sakurai: Jap. Analyst **7**, 98—103 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Tokyo (Japan). K. Cruse

Polarographie. R. E. Hamm[1] beschreibt einen neuen „*square-wave*"-*Polarographen*, der zwar weniger empfindlich arbeitet als das Barker-Gerät, der aber bei geringen Baukosten mit nahezu gleicher Auflösung zu analysieren erlaubt. Das Gerät wird in Aufbau und Wirkungsweise ausführlich beschrieben und seine Leistungsfähigkeit an folgenden Beispielen geprüft: $5 \cdot 10^{-6}$ bis 10^{-3} m Lösung von *Cd* in 1 m Kaliumchloridlösung, 10^{-5} bis 10^{-3} m Lösung von *In* in 1 m Kaliumchloridlösung mit Salzsäure (0,1 n), $5 \cdot 10^{-6}$ bis 10^{-3} m Lösung von *Pb* in 1 n Salpetersäure, ferner Gemische von *Cd*, *Pb* und *Cu* (je 10^{-4} m) in 1 m Kaliumchloridlösung und von *In* und *Cd* (je 10^{-4} m) in salzsaurer Kaliumchloridlösung. Bei dem letztgenannten Gemisch sind die Polarogrammspitzen noch um 40 mV getrennt. — Das Gerät kann auch als gewöhnlicher Polarograph verwendet werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 350—354 (1958). Univ. Salt Lake City, Utah (USA).
K. Cruse

Über die Entwicklung des Registrierpolarographen in seinen verschiedenen Ausführungen berichten T. Takahashi und E. Niki[1]. Unterschieden werden Polarographen nach dem Photofeder-, Amperemeter- und Potentiometer-Typ, sowie solche mit Kompensationsbrücke, welche jetzt in Japan die übrigen Typen verdrängen. Das Prinzip solcher Polarographen und die Zusammenhänge zwischen Dämpfung und Bestimmung des Halbstufenpotentials bei Arbeiten mit diesen Polarographen werden eingehender erörtert.

[1] Talanta (London) **1**, 177—183 (1958). Univ. Tokyo (Japan). K. Cruse

Einen Registrierpolarographen mit Synchronisation auf den Tropfenfall, seine Arbeitsweise und erste Versuchsergebnisse mit diesem Gerät an Kupferlösungen und bei der Nitrobenzolbestimmung in Anilin beschreibt Y. Yasumori[1]. Die elektronische Synchronisation sorgt dafür, daß nur kurz nach dem Abreißen des Tropfens registriert wird. Stufenveränderung und Verschiebung des Halbstufenpotentials durch die Synchronisation sind vernachlässigbar klein. Die Proportionalität zwischen Konzentration und Stufenhöhe bleibt erhalten wie bei der üblichen Polarographie.

[1] Jap. Analyst **7**, 354—359 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Yanagimoto Co., Ltd., (Japan). K. Cruse

In sehr eingehenden Untersuchungen über die Wechselstrompolarographie haben H. H. Bauer und Ph. J. Elving[1] über deren Anwendung zur Untersuchung von Elektrodenprozessen mit organischen Depolarisatoren und über die analytische Bestimmung solcher Depolarisatoren berichtet. Auch eine Prüfung der theoretischen Zusammenhänge wird durchgeführt. Messungen mit *Cadmium* in salzsaurer Lösung werden hierzu vorgenommen und bezüglich der Reduktionsgeschwindigkeitskonstanten ausgewertet. Es wird mit Wechselstrom geringer Spannungsamplitude gearbeitet, der in üblicher Weise überlagert ist. Eingehend wird die Bedeutung der Serienwiderstände, ihre Bestimmung und ihr Einfluß auf das Polarogramm behandelt und die Form des Polarogramms theoretisch abgeleitet. Die Experimente an *Cd*-Lösungen in 0,5 n Salzsäure bestätigen die theoretischen Ableitungen. Im einzelnen kann hier nur auf das Original hingewiesen werden.

In einer weiteren Mitteilung haben H. H. Bauer und Ph. J. Elving[2] die gleiche Apparatur, durch ein Frequenzfilter ergänzt[3], zur Analyse nach J. van Cakenberghe[4] verwendet, d. h. zur Bestimmung von *Übergangskoeffizienten bzw. der Reversibilität elektrochemischer Prozesse* mit Hilfe der zweiten Harmonischen der überlagerten Wechselfrequenz, und die Methode zu Messungen an Cadmiumlösungen herangezogen. Das Gerät, seine Funktion und seine kritischen Eigen-

schaften werden beschrieben, der Übergangskoeffizient für die Cd-Reduktion an Quecksilber wird in Abhängigkeit von der Wahl des Grundelektrolyten auf ± 0,01 bis 0,02 genau bestimmt. Festgestellt wird außerdem, daß der Übergangskoeffizient von der Konzentration an Cd oder an Grundelektrolyt, auch von der Temperatur und von der Frequenz und von deren Amplitude weitgehend unabhängig ist.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 334—341 (1958). Univ., Ann Arbor, Mich. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 341—346 (1958). Univ., Ann Arbor, Mich. (USA). — [3] Radio Amateur's Handbook, 33. Aufl., S. 129, Amer. Radio Relay league, West Hartford 1956. — [4] Bull. soc. chim. belges **60**, 3 (1951). K. Cruse

Zur direkten Bestimmung von Halbstufenpotentialen aus dem registrierten Polarogramm haben D. T. Sawyer, R. L. Pecsok und K. K. Jensen[1] einen Registrierpolarographen entwickelt und genau beschrieben. Verwendet wird ein angepaßter Moseley-3 X-Schreiber, an den die Polarographierzelle direkt angeschlossen werden kann. Der Spannungsdurchlauf (Abszisse) wird durch einen Motor mit Potentiometer geregelt. Als Spannungsquelle dienen Mallory-RM-12-Quecksilber-Elemente mit einem Drift von nur 0,25% in 6 Monaten. Die Stromstärke wird als Spannung am passenden stromdurchflossenen Widerstand abgegriffen und registriert (0,1 bis 50 μA, Ordinate). Das Gerät ist für 1 Volt Spannungsdurchlauf ausgelegt, doch ist zwischen +1,0 und −2,5 V frei wählbar. Zur Eliminierung des Spannungsabfalls in der Zelle kann auch gegen eine dritte Elektrode (Kalomelelektrode) registriert werden, so daß direkt um den iR-Abfall korrigierte Polarogramme registriert werden. An 10^{-2} m *Cd-Lösung* in 1 m Kaliumchloridlösung wird so direkt $E^1/_2 = -0{,}641$ V an Stelle des Bestwertes −0,642 V bestimmt. Ein Zellwiderstand bis zu 22 Kilo-Ohm ist noch tragbar.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 481—484 (1958). Univ. Riverside u. Los Angeles, Calif. (USA). K. Cruse

Eine polarographische oder polarometrische Methode zur Prüfung der Reinheit von Quecksilber für polarographische Zwecke besteht nach Y. Israel[1] in der Aufnahme eines Polarogramms mit diesem Quecksilber als Bodenanode gegen die Tropfelektrode mit reinstem Quecksilber. Als Grundelektrolyt wird hierfür eine Ammoniak-Ammoniumchloridlösung (je 1 m) mit 0,01% Gelatine und 2% Natriumsulfit oder auch 1 m Natronlauge mit 2% Natriumsulfit empfohlen. Bei unzureichend reinem Quecksilber wird stets ein erhöhter Grundstrom feststellbar. Als Bezugsmaß und Reinheitskriterium dient ein Diffusionsstrom von −0,27 μA bei −1,3 V, der unter keinen Umständen unterschritten werden konnte. Als wesentliche Stufe der Quecksilberreinigung wird die Behandlung mit 1 m heißer Natronlauge und die anschließende Behandlung mit Aceton hervorgehoben.

[1] Analyst **83**, 432—434 (1958). Mining Ind., Haifa (Israel). K. Cruse

Ausführliche Untersuchungen über das polarographische Verhalten von Metallionen in der eutektischen Lithiumchlorid-Kaliumchlorid-Schmelze bei 450° C und in der früher beschriebenen Anordnung[1] haben H. A. Laitinen, C. H. Liu und W. S. Ferguson[2] mitgeteilt. *Cadmiumchlorid* wird demnach an der *Platinelektrode* reversibel reduziert (Reduktionspotential −1,2 V), der Diffusionsstrom ist der Konzentration von 2,4—9,7 mg/4 ml Schmelze direkt proportional. Das gleiche gilt für *Wismut (als Chlorid)* bei entsprechend −0,4 V und für 5—18,8 mg/4 ml Schmelze. *Chrom(III)* wird in zwei Stufen reduziert bei −1,75 V dentritisch abgeschiedenes Metall bewirkt aber einen zusätzlichen Anstieg des Diffusionsstroms mit der Zeit, d. h. mit der Menge der Abscheidung. Das Verhältnis der Höhen beider Stufen, gemessen bei −1,4 und −1,6 V, ist für 5,2—18,8 ml/4 ml konstant. Auch diese

Reduktion erfolgt reversibel und ohne Legierungsbildung. Bei Cu^{II} ist die erste Stufe nicht meßbar, die Reduktion des Cu^{I} erfolgt bei $-1{,}1$ V, ist jedoch nicht umkehrbar, da Platin sich dann bereits löst. Bei der Cu-Reduktion macht sich die Metallabscheidung stark störend bemerkbar. Das Polarogramm ist bei Verwendung einer *Graphitelektrode* eindeutiger. Auch *Zn*, *Tl*, *In*, *Pb* und Sn^{II} liefern an Graphitelektroden gut ausgebildete Stufenpolarogramme, *Ga* entsprechend an einer *Wolframelektrode*. Ist die Temperatur höher als der Schmelzpunkt des abgeschiedenen Metalls, wie z. B. beim Zn, ist also die Veränderung der Elektrodenoberfläche durch dentritische Abscheidungen ausgeschlossen, dann werden konstante Diffusionsströme auch noch bei $-1{,}8$ V beobachtet. Versuche mit Hg^{II} [Hg^{I} disproportioniert in der Schmelze] erwiesen sich als analytisch nicht auswertbar, da Quecksilber sublimiert. *Al* liefert eine Stufe bei $-1{,}7$ V an der Platin-, bei $-1{,}8$ V an der Wolframelektrode. Auch hier wirkt sich die Verflüchtigung von Aluminium störend aus.

[1] Laitinen, H. A., W. S. Ferguson u. R. A. Osteryoung: J. electrochem. Soc. **104**, 516 (1957); — Laitinen, H. A., u. W. S. Ferguson: Analyt. Chemistry **29**, 4 (1957); vgl. diese Z. **159**, 131 (1957/58), sowie Laitinen, H. A., u. H. C. Gaur: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 1 (1958); vgl. diese Z. **165**, 125 (1959). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 1266—1270 (1958). Univ., Urbana, Ill. (USA).

K. Cruse

Über die theoretischen Zusammenhänge bei der voltammetrischen Analyse, speziell von *Cadmium*, durch elektrolytische Wiederauflösung eines an Quecksilber abgeschiedenen Metalls („anodic stripping voltammetry") berichten G. Mamantov, P. Papoff und P. Delahay[1] ausführlich. Unterschieden werden die „potential-step"- und die „current-step"-Methode. Nach der ersten wird das Metall im Amalgam durch rasche Veredelung des anliegenden Potentials oxydiert, nach der letzten bei konstantem Strom. Abgeleitet werden die Beziehungen zwischen Strom und Zeit, Potential und Strom, sowie Potential und Zeit, diskutiert werden ferner die Abhängigkeiten des Diffusionsstroms und der Übergangszeit. Es lassen sich besonders große Nachweisempfindlichkeiten erreichen, z. B. auch 10^{-6} m Lösungen untersuchen, da das Metall so schnell abgeschieden werden kann, daß seine Diffusion in das Quecksilber demgegenüber belanglos ist, ferner da auch Bedingungen gewählt werden können, bei denen der Kapazitätsstrom keine Rolle spielt. Größte Empfindlichkeiten sollen nach der „potential-step"-Methode erreicht werden.

[1] J. Amer. chem. Soc. **79**, 4034—4040 (1957). State Univ., Baton Rouge, La. (USA).

K. Cruse

Hochfrequenztitrationen. F. Oehme[1] beschreibt Konstruktion und meßtechnische Eigenschaften des neuen *Hochfrequenztitrimeters* der Wiss.-Techn.-Werkstätten, welches bei 30 MHz arbeitet und derart ausgelegt ist, daß sowohl nach der sogenannten Blindkomponentenmethode wie auch nach der sogenannten Wirkkomponentenmethode, schließlich aber auch nach einem Ausschlagverfahren gemessen werden kann. Das Gerät ist damit auch bei Verwendung nur einer Meßzelle über einen relativ großen Konzentrationsbereich mit guter Meßempfindlichkeit anwendbar. Als Anwendungsbeispiele werden die Titration von 10 mg Schwefelsäure in 50 ml 3 n Essigsäurelösung und von Soda neben Hydrogencarbonat oder Natronlauge beschrieben (Ausschlagverfahren). Auf die Anwendbarkeit des Gerätes zu kinetischen Messungen wird besonders hingewiesen. Speziell für den Thioschwefelsäurezerfall sind zwei Versuchsreihen nach der Ausschlagmethode angegeben.

[1] Chemiker-Ztg. **82**, 224—226 (1958). Wiss.-Techn.-Werkstätten, Weilheim/Obb.

K. Cruse

A. H. Johnson und A. Timnick[1] entwickeln ein *Hochfrequenztitrimeter*, mit dem bei einer Arbeitsfrequenz von 82—94 MHz Titrationen in einem weiten Konzentrationsbereich mit guter Meßempfindlichkeit ausführbar sind. Titriert wird in einer Polyäthylen-Meßzelle (Becher von 6 cm Durchmesser), die nur mittels einer einzigen Drahtschleife an den Oscillator angekoppelt ist. Der Meßwert folgt dann nur Änderungen der Leitfähigkeit. Die Empfindlichkeit wird durch Verändern des Schleifendurchmessers (10 bzw. 7,5 cm), durch Parallelkapazitäten (Coaxkabellänge) und durch Vertikalverschiebung des Bechers um 2 cm dem Konzentrationsbereich von 0,003 bis zu 5 m Natriumchloridlösung angepaßt. — Das Gerät[2], das im Prinzip bereits früher beschrieben worden ist[3], ist in Aufbau und Anwendung erläutert. Von den Anwendungen verdient die Titration von 3 n Salzsäure mit 4 n Natronlauge besonders hervorgehoben zu werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1324—1327 (1958). Univ. East Lansing, Mich. (USA). — [2] U. S. Patent 2.703, 863 (März 1955). — [3] Johnson, A. H., u. A. Timnick: Analyt. Chemistry **28**, 889 (1956); vgl. diese Z. **155**, 41 (1957). K. Cruse

K. Nakano, H. Tadano und Y. Ohira[1] haben sich eingehend mit der *Konstruktion von Meßzellen zur Hochfrequenztitration* befaßt, die über einen möglichst weiten Konzentrationsbereich mit gleich guter Empfindlichkeit zu messen erlauben. Ausgehend von dem Gedanken, daß der Extremwert der Resonanzkurve unterdrückt werden muß, um dies zu erreichen, werden Kapazitätszellen angegeben, die zur Hälfte elektrostatisch abgeschirmt sind, und Spulenzellen mit einer Hilfselektrode, da bei Spulenzellen dann eine Verschiebung des Optimalbereichs zu höheren (mittleren) Konzentrationen beobachtet wird. Für ein Titrimeter bei rund 1 MHz wird gezeigt, daß übliche Titrationen in diesen Zellen im Bereich $7 \cdot 10^{-4}$ bis etwa 5 n Elektrolytlösung mit guter Empfindlichkeit ausführbar sind.

[1] Jap. Analyst **7**, 79—84 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Rikkyo Univ. (Japan). K. Cruse

J. Hoigné und T. Gäumann[1] haben nach einer vorläufigen Mitteilung einige *Hochfrequenztitrationen* in einem Überlagerungsgerät ausgeführt, das in Clapp-Gouriet-Schaltung arbeitet und bei dem die Meßzelle mit in die Lösung eintauchenden Elektroden parallel zum frequenzbestimmenden Kondensator angekoppelt ist. Der Bezugsschwingkreis enthält eine Meßzelle, die mit Bezugslösung gefüllt ist. Gemessen und registriert wird die Differenzfrequenz. Durch Auswechseln von Schwingkreisen, Serienkondensatoren und Meßzellen wird die Meßempfindlichkeit jeweils optimal angepaßt. Der Frequenzbereich liegt entsprechend bei 1—30 MHz, die Leerkapazität der Meßzellen zwischen 0,1 und 1,5 pF für 2—25 ml Füllung. An 64 Leitfähigkeitstitrationen wird ein mittlerer quadratischer Fehler von 1,3 mm³ festgestellt. Hingewiesen ist auch auf „DK-Titrationen", in denen z. B. bei Titration von Trichloressigsäure in Benzol mit Triäthylamin beim Molverhältnis 2:1 und 1:1, in Dioxan aber nur beim Verhältnis 1:1 Umschlagspunkte hervortreten.

[1] Chimia (Zürich) **12**, 83—84 (1958). T. H. Zürich (Schweiz). K. Cruse

Antimon-Mikroelektrode. L. M. Garcia, W. C. Purdy und J. T. Stock[1] untersuchten das *Verhalten der Levin-Antimon-Mikroelektrode*[2]. Im p_H-Bereich 2—12 (Pufferlösungen aus Tabletten „p-Hydrion") bei 24,5—26° C folgt die Potentialanzeige gegen die gesätt. Kalomelelektrode in Abweichung von den Messungen Levins [$E = 0{,}055\ (p_H)$] der Gleichung $E = 0{,}025 + 0{,}053\ (p_H)$. Die Abweichung ist auf die Zusammensetzung der verwendeten Pufferlösungen zurückzuführen, da z. B. in 0,5 m McIlvaine-Pufferlösungen (p_H 5—7) bei Einstellen konstanter Ionenstärke mit Kaliumnitrat die Beziehung $E = 0{,}085 + 0{,}048\ (p_H)$, bei Verwendung

von Kaliumchlorid aber $E = 0{,}085 + 0{,}049\ (p_H)$ erhalten wird. Die Werte sind 5 min nach Eintauchen an 6 verschiedenen Antimonelektroden gemittelt und geradlinig interpoliert. Außerdem wird nicht gerührt, da Rührversuche in sauren und neutralen Lösungen stärkere Streuungen der Meßwerte (nicht aber in alkalischen Lösungen) ergeben haben.

Die *Levin-Antimon-Mikroelektrode* läßt sich nach J. T. Stock und W. C. Purdy[3] gut als gebremste Elektrode verwenden. Ähnlich wie V. P. Dole und N. A. Thorn[4] für Halogenidtitrationen an Silberelektroden angegeben haben, können dann acidimetrische Titrationen an zwei Antimonelektroden ohne Elektrolytbrücke ausgeführt werden. Die eine Antimonelektrode wird hierzu mit einem eng passenden Glasrohr umgeben, dessen unteres Ende mit einem Stück Gummischlauch versehen auf den Boden des Titriergefäßes aufgesetzt ist und einen Flüssigkeitsraum mit der Anfangslösung um diese Elektrode abschließt. Wird dieses Rohr nach jeder einzelnen Zugabe nach Ablesen der Potentialdifferenz wieder angehoben und gesenkt — also mit der neuen Lösung gefüllt — so ist auch die Aufnahme der ersten Ableitung der gewöhnlichen Titrationskurve direkt möglich. Sie wird wegen der größeren Genauigkeit empfohlen.

[1] Chemist-Analyst **47**, 36—37 (1958). Univ. Storrs, Conn. (USA). — [2] Levin, I.: Chemist-Analyst **41**, 89 (1952); vgl. diese Z. **141**, 50 (1954). — [3] Chemist-Analyst **47**, 37—38 (1958). Univ. Storrs, Conn. (USA). — [4] Analyt. Chemistry **27**, 1184 (1955); vgl. diese Z. **151**, 391 (1956). K. Cruse

Als einfach herzustellende Kalomelbezugselektrode empfiehlt A. S. Landry[1] die Verwendung eines Heyrovský-Polarographiergefäßes, bei dem das Gasauslaßrohr horizontal gebogen wird und in das die gesätt. Kaliumchloridlösung mit elektrolytisch gewonnenem Kalomel eingefüllt wird. Am Ansatz wird ein mit gesätt. Kaliumchloridlösung gefüllter Schlauch (16 cm lang, 5 mm weit) angeschlossen, der in einem mit Agar-Kaliumchloridlösung gefüllten Rohr endet. Das Rohr wird bei Aufbewahrung der Elektrode in das Polarographiergefäß gesteckt oder bei Gebrauch in das Meßgefäß.

[1] Chemist-Analyst **47**, 72—73 (1958). Inst. Inter-American Affairs, Lima (Peru). K. Cruse

Indicatoren. Die Geschwindigkeit, mit der *Methylorange* und *Indigocarmin* bei der bromatometrischen *Titration des Arsens* durch das freie Brom oxydiert werden, ist von C. Liteanu und I. Máthé[1] photocolorimetrisch untersucht worden. Nach den Reaktionsgleichungen: I. $3\,As^{3+} + BrO_3^- + 6\,H^+ = 3\,As^{5+} + Br^- + 3\,H_2O$; II. $BrO_3^- + 5\,Br^- + 6\,H^+ = 3\,Br_2 + 3\,H_2O$ und III. $As^{3+} + Br_2 = As^{5+} + 2\,Br^-$ entsteht intermediär freies Brom, welches den organischen Farbstoff schon vor Erreichung des Äquivalenzpunktes irreversibel oxydieren kann. Die Versuche zeigten, daß bei Verwendung von *Indigocarmin* die Versuchsbedingungen in viel weiteren Grenzen variieren können als bei Methylorange, ohne daß die Gefahr einer zu frühzeitigen Oxydation besteht.

[1] Studii Cercetări ştiinţ. (Jaşi), 8, 33—47 (1957) [Rumänisch]. (Mit franz. Zus.fass.) Inst. chim. „Petru Poni" Jaşi (Rumänien). G. Denk

Über Untersuchungen an Fluoresceinkomplexon berichten J. Körbl, F. Vydra und R. Přibil[1]. Nach J. Körbl und F. Vydra[2] ist diese Substanz als Fluorescenzindicator zur Bestimmung von Calcium mit ÄDTA geeignet. Dieser Indicator ist kommerziell als *Calcein* erhältlich, zeigt aber gegenüber dem Reinprodukt nur eine unvollkommene Auslöschung der Fluorescenz bei der Titration. Durch fluorimetrische und spektralphotometrische Messungen wird es wahrscheinlich gemacht, daß

das nach DIEHL und ELLINGBOE[3] hergestellte Calcein ein Gemisch von mono- und disubstituiertem Derivat des Fluoresceins mit vielleicht auch freiem Fluorescein ist. Die Verunreinigung des Calceins, läßt sich durch Vergleich mit dem reinen Präparat abschätzen.

[1] Talanta (London) **1**, 138—141 (1958). Tschechoslowak. Akad. Wiss., Prag (ČSR).— [2] KÖRBL, J., u. F. VYDRA: Chem. Listy **51**, 1457 (1957); vgl. diese Z. **161**, 200 (1958). — [3] DIEHL, H., u. J. L. ELLINGBOE: Analyt. Chemistry **28**, 882 (1956); vgl. diese Z. **155**, 129 (1957). H. ZIMMER

Bei allen komplexometrischen Titrationen, die unter Verwendung von *Fluoresceinkomplexon (Calcein, Fluorexon)* als Indicator in alkalischem Reaktionsmedium durchgeführt werden, sollen nach J. KÖRBL, F. VYDRA und R. PŘIBIL[1] weder Natronlauge noch andere Natriumsalze zum Einstellen der gewünschten Alkalität Verwendung finden (an ihrer Stelle eignen sich die entsprechenden Kaliumsalze), da Fluoresceinkomplexon mit den Kationen einiger Alkalimetalle, besonders aber mit dem Natriumion unter Bildung einer fluorescierenden Komplexverbindung reagiert. Dadurch kann der Titrationsendpunkt nicht mehr einwandfrei erkannt werden, was besonders für die Bariumbestimmung und die Sulfatbestimmung nach M. EFFENBERGER[2] gilt.

[1] Talanta (London) **1**, 281—282 (1958). — [2] Chem. Listy, **52**, 1501 (1958).
K. MACHNER

Zur Säure-Base-Titration benutzt W. E. MILLER[1] *mit Indicatoren angefärbte Ionenaustauschharze.* An die stark basischen Anionenaustauscher Amberlite IRA 400 oder Nalcite SAR (20—50 mesh) werden Thymolblau, Phenolphthalein und Bromkresolgrün gebunden, indem die in OH-Form befindlichen Austauscher mit 0,1%iger alkoholischer Indicatorlösung geschüttelt werden (1 g Harz mit 10 ml Lösung). Die Harzkörner nehmen dann die Farben der Indicatoren in alkalischer Lösung an. Zur Titration werden einige Harzkörner der zu untersuchenden Lösung zugefügt und der schnell eintretende Farbumschlag, der sich bei denselben p_H-Werten wie gewöhnlich abspielt, beobachtet. Unter Berücksichtigung eines Blindwertes werden gute Resultate erzielt. Der Umschlag von der sauren zur alkalischen Farbe erfolgt augenblicklich, während der umgekehrte Vorgang verhältnismäßig langsam vor sich geht. Die Titrationen werden deshalb besser durch Zugabe der Lauge zur Säure ausgeführt. In der Nähe des Umschlagsgebietes erfolgt der Farbwechsel ziemlich schnell, so daß Rücktitrationen ausgeführt werden können. Die gefärbten Harzkörner können oft benutzt werden, nachdem sie mit Wasser abgespült worden sind. Hierbei ändern die basischen Formen ihre Farben nicht, auch die sauren Formen von Phenolphthalein und Thymolblau sind beständig, nur das Bromkresolgrün-Harz schlägt von Gelb nach Grün um.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1462—1464 (1958). The City Coll., New York, N. Y. (USA). R. KLEMENT

Über Natriumhydrogendiglykolat als Puffersubstanz berichten D. A. KEYWORTH und R. B. HAHN[1]. Eine 0,2 m Lösung des Salzes von kommerziellem Reinheitsgrad hat einen p_H-Wert von 3,40 ± 0,02. Der p_H-Wert ist innerhalb von 0° C bis 35° C konstant und zeigt bei Erwärmung auf 80° C erst eine Zunahme von 0,09 p_H-Einheiten. Neutralsalze bis zu 0,05 m beeinflussen den p_H-Wert nicht. Auch die Variation der Konzentration von 0,1—0,33 m Na-Hydrogendiglykolat. macht sich nur in einer p_H-Änderung innerhalb der Fehlergrenzen bemerkbar. Die Lösung hat einen hohen Puffereffekt, so daß Zusätze bis zu etwa 0,6 Milliäquivalenten NaOH bzw.

HCl den p_H-Wert nicht beeinflussen. Die Pufferkapazität nach VAN SLYKE beträgt $\beta = 0{,}087$. Die Verbindung gibt nur mit Quecksilber(II) einen Niederschlag, so daß sie als Puffer für *analytische und biochemische Zwecke* geeignet ist. Die Beständigkeit der Lösung ist gut. Daher kann sie auch zur Standardisierung von Elektroden-Systemen herangezogen werden.

[1] Talanta (London) **1**, 41—45 (1958). Wayne State Univ., Detroit, Michigan (USA). H. ZIMMER

Thioacetamid hydrolysiert nach D. G. PETERS und E. H. SWIFT[1] in alkalischen Ammoniak- oder Carbonat-Pufferlösungen schneller als nach vorhergehenden Messungen in Natronlaugelösungen zu erwarten gewesen wäre. In Ammoniak-Ammoniumchlorid-Pufferlösung vom p_H-Wert 10 ist die Geschwindigkeit der Sulfidbildung von erster Ordnung in bezug auf die Konzentration des Thioacetamids und zweiter Ordnung in Bezug auf die des Ammoniaks. Die Aktivierungsenergie berechnet sich zu 12 Kcal/Mol bei 60—90° C. In Carbonat-Hydrogencarbonat-Pufferlösungen hängt die Geschwindigkeit der Sulfidbildung in erster Ordnung von der Thioacetamid- und der Carbonat-Ionenkonzentration und außerdem von der Wurzel aus der Hydrogencarbonat-Ionenkonzentration ab. Die Hydrolyse des Thioacetamids wird demnach nicht wie ursprünglich angenommen nur vom p_H-Wert der Lösung sondern auch von der Art der verwendeten Pufferlösung und von der Konzentration der Bestandteile der Puffermischung beeinflußt. Dies sollte man bei analytischen Arbeiten mit Thioacetamid bedenken.

[1] Talanta (London) **1**, 30—38 (1958). Inst. Techn., Pasadena, Cal. (USA).
KLAUS BRODERSEN

Angaben über die günstigsten p_H-Bereiche, in denen die Metalle der Eisen- und Titangruppe durch Tanninsäure vollständig gefällt und voneinander getrennt werden können, machen C. YOSHIMURA und M. KIBOKU[1]. Diese p_H-Werte betragen für Fe^{2+} 4,6—7,8, Fe^{3+} 4,5—10,6, Co^{2+} 8,3—9,3, Ni^{2+} 7,5—9,0, Mn^{2+} 8,3—10,3. Die Unterschiede ermöglichen die Trennung des dreiwertigen Eisens von Mn^{2+}, Co^{2+} oder Ni^{2+} und bei gleichzeitigem Zusatz von ÄDTA auch die Trennung $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$. — Für die Metalle der *Titangruppe* wurden mit NH_4Cl als Puffer folgende p_H-Bereiche gefunden Ti^{4+} 2,0—9,5, Zr^{4+} 2,0—10,4, Hf^{4+} 4,5—9,6, Th^{4+} 3,9—4,1. Diese Werte ändern sich bei Anwesenheit von Komplexbildnern: Es wurde mit Citronensäure erhalten für Ti 5,0—8,8, Zr 6,1—10,4, Hf 6,2—11,2, Th 7,9—10,1 und mit NH_4HF_2 für Ti 8,5—9,8, Zr 7,4—11,4, Hf 7,3—10,2, Th 8,2—9,4. Unter Zugabe von Wasserstoffperoxyd gelingt die Trennung des Titans von Zr, Hf oder Th.

[1] Jap. Analyst **7**, 445—449 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Kinki Univ. (Japan). G. DENK

Eine Füllvorrichtung für einfache Mikrobüretten beschreiben S. MAYER und O. G. KOCH[1]. Das Füllen kleiner Mikrobüretten von 1—10 ml Fassungsvermögen bereitet durch Auftreten von Luftblasen gewisse Schwierigkeiten. Diese kann man beheben, indem man auf die Bürette einen Gummiballon mit Hahn aufsetzt. Öffnet man diesen Hahn und drückt die Luft aus dem Gummiballon, so kann man durch Saugwirkung, mit der Bürettenspitze die Maßlösung aus dem Vorratsgefäß bis zur gewünschten Höhe emporsaugen. Der Bürettenhahn wird geschlossen, der Hahn auf dem Gummiballon geöffnet und die Bürette ist betriebsfertig. Es empfiehlt sich, die Bürette mit dest. Wasser gefüllt stehenzulassen, solange sie nicht in Betrieb ist.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 576—577. Neunkircher Eisenwerk A.G., Neunkirchen/Saar. H. ZIMMER

Eine mehrteilige Glasapparatur zur Erleichterung von Tüpfeltesten beschreibt V. M. Buchar[1]. Zum Halten der Filter dient ein Glasring, dessen Durchmesser 2 cm kleiner als der Filterdurchmesser ist. Der Glasring ist mit drei Füßen von 15 cm Länge und mit kleinen Spitzen zur Befestigung der Filter versehen. Um die Markierung des Flecks mit Bleistift zu vermeiden, wird ein rundes oder rechteckiges Glasplättchen von sehr geringer Stärke benutzt. Um Reaktionen im Wasserdampfstrom durchzuführen, wird ein Dampfentwickler beschrieben, der eine mit Löchern von 1 mm Durchmesser versehene Dampfaustrittsfläche von Filtergröße hat. Für die Ausführung von Gasreaktionen in geschlossenen Gefäßen, ist ein quadratischer Filterhalter mit diagonal gekreuzten Glasarmen entwickelt worden, zwischen die das Filter eingelegt wird.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 577—579. National Phys. Lab. of India, New Delhi (Indien). H. Zimmer

Ein Gerät zur Ausführung elektrolytischer Oxydationen und Reduktionen bei kontrolliertem Elektrodenpotential mit gleichzeitiger automatischer Registrierung der verbrauchten Strommenge beschreiben L. L. Merritt jr., E. L. Martin jr. und R. D. Bedi[1]. Das Gerät ist in Aufbau, Schaltung und Funktion auf das ausführlichste beschrieben. Es ist für Potentiale bis zu 24 V ausgelegt und für Ströme bis zu 90 mA. Im Prinzip enthält es einen Stromkonstanthalter, der eine große Kapazität auflädt, einen Signalgeber und ein Zählwerk zur Anzeige der erfolgten Aufladung und ihrer Häufigkeit. Das Elektrodenpotential wird durch einen Trigger begrenzt. Einzelheiten müssen dem Original entnommen werden. — Das Gerät wird an der Oxydation von Jodid, an der Reduktion von Dichromat und an der Abscheidung von Ag und Cu geprüft. Die Versuche hierzu sind ausführlich beschrieben, Fehlerquellen und erkennbare Wege der Verbesserung werden diskutiert.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 487—492 (1958). Univ. Bloomington, Ind. (USA). K. Cruse

II. Analyse anorganischer Stoffe

Kalium. Z. T. Maksimyčeva und N. Abdusaljamov[1] empfehlen die gravimetrische Bestimmung von Kalium als Kaliumtetrafluoroborat, KBF_4. Das Fällungsreagens, die Tetrafluoroborsäure ist billiger und leichter zugänglich als die sonst üblichen Reagentien $HClO_4$, H_2PtCl_6, Tetraphenyloborat und andere. Die Fällung des Kaliums wird aus 50%iger alkoholischer Lösung vorgenommen, zur Verringerung der Verluste infolge Löslichkeit von KBF_4 soll die Lösung ein kleines Volumen haben. Die Fluoborsäure wird aus chemisch reiner Flußsäure und Borsäure nach F. Fischer und K. Tiell[2] hergestellt. Als Reagens dient eine 1 m Lösung in 95%igem Äthanol, die in einem paraffinierten Gefäß aufbewahrt wird. Die Fällung erfolgt bei Zimmertemperatur mit einem 5—6fachen Überschuß des Fällungsmittels in einem Endvolumen von nicht mehr als 45 ml bei Anwendung von 0,19—0,47 g KCl bzw. nicht mehr als 12 ml für 0,07 g KCl. Man läßt 30 min absetzen und zentrifugiert dann ab. Man wäscht den Niederschlag mit 87%igem Alkohol, trocknet zuerst an der Luft und dann im Trockenschrank bei 110—120° C bis zur Gewichtskonstanz. Die Analysenergebnisse sind um 0,2—0,9% zu niedrig. Li^+, Cl^- und NO_3^- stören die Bestimmung nicht, Li_2SO_4 wird bei Mengen über 0,6 g in 45 ml Lösung mitgefällt, da Lithiumsulfat in Alkohol schwer löslich ist. Natriumionen stören die Bestimmung nicht, wenn die Lösung von HBF_4 vorher mit 0,4—0,5 g NaCl auf 500 ml 1 m Lösung behandelt worden ist. Dabei fallen geringe Mengen von Na_2SiF_6 (aus der Flußsäure) aus, die abzentrifugiert werden. Auch bei einem 5fachen Überschuß von Natrium

ist die Kaliumbestimmung noch durchführbar. Die Methode versagt in Gegenwart von Rubidium und Caesium.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 403–405 (1958) [Russisch]. Mittelasiatische Staatl. V. I. Lenin-Univ. (UdSSR). — [2] Z. anorg. Chem. **67**, 304 (1910). H. Hertzog

Die schweren Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Caesium lassen sich nach Untersuchungen von F. Modreanu, S. Fişel und A. Carpov[1] *als Pikrate papierchromatographisch trennen* und sichtbar machen. Zu diesem Zweck trägt man auf dem Startpunkt des Papierstreifens in der von W. Matthias[2] angegebenen Form die Lösung der Alkalichloride oder -nitrate auf und überdeckt sie nach dem Trocknen (60° C) mit einem Tropfen einer 1%igen Lösung von Natriumpikrat (NH_4^+ – frei!) in Aceton. Dann wird mit wassergesättigtem Nitrobenzol als Laufmittel chromatographiert. Natrium bleibt am Startpunkt. Die R_f-Werte der deutlich sichtbaren gelben Alkalipikratzonen steigen in der Reihenfolge NH_4^+,K^+,Rb^+, Cs^+ an. Nach Extraktion der Pikrate mit Aceton können die Alkalimengen photometrisch bestimmt werden.

[1] Nature (London) **181**, 1618–1619 (1958). Acad. Sci., Jassy, (Rumänien). — [2] Der Züchter **24**, 313 (1954); vgl. diese Z. **150**, 209 (1956). H. Hartkamp

Kupfer. *Bei der Kupferbestimmung als Oxalat* stört Eisen nach Untersuchungen von T. Matsumoto[1] nicht, wenn weniger als 0,5 Mol Eisen auf 1 Mol Kupfer vorliegen. Bei diesem Verhältnis ist der Kupfer(II)-oxalatniederschlag quantitativ und eisenfrei.

Nach einer weiteren Mitteilung von T. Matsumoto[2] läßt sich Kupfer neben Cadmium, Arsen und Aluminium quantitativ als Kupferoxalat bestimmen, da diese Metalle nicht stören.

[1] Jap. Analyst **7**, 346–350 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Okyama (Japan). — [2] Jap. Analyst **7**, 350–354 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. refer.) H. Zimmer

Die potentiometrische Titration von Kupfer, Zink, Cadmium, Nickel und Quecksilber, einzeln und in Mischung miteinander, mit Triäthylentetramin (Trien) beschreiben Ch. N. Reilley und M. V. Sheldon[1]. Als Halbzelle dient das System Hg/Hg-Trien, Me-$Trien^{n+}$, Me^{n+}; das Potential dieser Quecksilberelektrode ist direkt proportional p_{Me}. Als Vergleichselektrode wird die Kalomelelektrode verwendet. Die theoretischen Voraussetzungen (Stabilität des Komplexes, Einfluß des p_H-Wertes) werden ausführlich besprochen. Mg, Ca, Sr, Ba, La, Al und Bi stören nicht, da sie keine stabilen Trienkomplexe bilden. Unter geeigneten Bedingungen lassen sich Cu-Zn, Hg-Cd und Cu-Ni nebeneinander titrieren, Kupfer auch noch bei einem hundertfachen Überschuß an Nickel. Ionen, die mit Hg^{2+} oder Hg_2^{2+} reagieren, wie CN^-, S^{2-}, J^-, Br^- und viel Cl^-, dürfen nicht anwesend sein. — *Ausführung. Einzelbestimmung von Cu, Zn, Cd, Ni oder Hg.* Man versetzt 5 ml der Probelösung mit 50 ml Wasser, 10 ml Pufferlösung (bei Quecksilber 0,5 m Lösung von Triäthanolamin, mit Salpetersäure auf p_H 7,5 gebracht, bei den anderen Elementen äquivalente Mischungen aus 0,5 m Ammoniak und 0,5 m NH_4NO_3-Lösung) und 1 Tr. Hg-Trienkomplexlösung (erhalten durch Mischen gleicher Mengen 0,1 m $Hg(NO_3)_2$-Lösung und 0,1 m Trienlösung), stellt mit Natronlauge oder Salpetersäure p_H 9,3 — bei Quecksilber 7,5 — ein und titriert unter magnetischem Rühren mit 0,1 m Trienlösung. Zunächst wird mit einer Glaselektrode der p_H-Wert gemessen, diese wird bei der Titration durch eine Quecksilberelektrode ersetzt. Bezugselektrode für beide ist die Kalomelelektrode. — *Mischungen aus Cu und Zn.* Zu 50 ml Wasser gibt man 1 Tr. Hg-Trienlösung, 10 ml Acetatpuffer (gleiche Mengen

von 0,5 m Essigsäure und 0,5 m Natriumacetatlösung, mit Salpetersäure oder Natronlauge auf p_H 5,2 gebracht) und 10 ml der Probelösung und titriert bei p_H 5,2 das Kupfer. Dann wird in der Lösung mit Ammoniak p_H 9,3—9,5 eingestellt und das Zink titriert. — Ebenso lassen sich die Mischungen *Cu—Ni* und *Hg—Cd* titrieren.

[1] Talanta (London) **1**, 127—137 (1958). Univ., Chapel Hill, N. C. (USA).

G. Denk

Zur Bestimmung von Kupfer, Blei, Zinn und Antimon in ein und derselben Lösung durch aufeinanderfolgende elektrolytische Abscheidung bei kontrolliertem Potential gibt B. Alfonsi[1] folgende *Vorschrift* an: 1 g der zu untersuchenden Legierung wird mit 10—12 ml verd. Salzsäure (1 + 1) und 2 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung, gegen Ende der Reaktion unter Erhitzen und weiterem Peroxydzusatz vollständig gelöst. Mit 1—2 Tr. Peroxydüberschuß wird noch 10—15 min zum Sieden erhitzt, dann auf 40—50° C abgekühlt und mit 5 g in möglichst wenig Wasser gelöster Weinsäure versetzt. Falls Schwefel abgeschieden ist, wird filtriert. Zur *Cu-Bestimmung* werden in dieser Lösung 3 g Bernsteinsäure und 2 g Hydrazindihydrochlorid gelöst, dann wird mit konz. Ammoniak auf den p_H-Wert 5 eingestellt. Die Elektrolyse erfolgt bei einem Kathodenpotential von —0,35 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode, es soll aber der Anfangsstrom an der Netz-Ringelektrode von 50 mm Höhe und 53 mm Durchmesser 1,4—1,5 A nicht übersteigen, um Schwammbildung zu vermeiden. Gegen Ende der Elektrolyse (0,1—0,05 A) wird das Kathodenpotential auf —0,40 V gestellt und bis zu Ende (konstante Stromstärke!) elektrolysiert, anschließend das Kupfer gewogen. 0,6—0,9 g Cu werden in 45—60 min abgeschieden. — Die Restlösung wird mit Ammoniak auf den p_H-Wert 5,4—5,5 eingestellt und nach Einsetzen der noch mit Kupfer bedeckten Kathode bei —0,60 V mit nicht mehr als 0,15 A elektrolysiert. Gegen Ende der *Bleiabscheidung* wird das Kathodenpotential auf —0,65 V gestellt. — Zur *Zinnanalyse* wird der Lösung konzentrierte Salzsäure (20 ml) zugefügt und an der gesäuberten Kathode mit 0,8—1 A 2—3 min polarisiert bis das Kathodenpotential sich auf —0,60 V eingestellt hat. Ist auch die Gasentwicklung beendet, so wird Sulfaminsäure (0,5—0,7 g) unter kräftigem Rühren zugegeben und das Kathodenpotential auf —0,65 V gestellt. Ist die Stromstärke auf 0,1 A gesunken, so wird mit erneuter Sulfaminsäurezugabe (0,2—0,3 g) bei —0,70 V bis zum Abfall auf konstante Stromstärke weiter elektrolysiert. — *Antimonabscheidung*: Nach Wägen der Zinnabscheidung wird die Kathode wieder gereinigt, die Lösung wird zum Sieden erhitzt und mit 0,4—0,5 A elektrolysiert, zugleich mit Kaliumjodid versetzt, direkt anschließend wird das Kathodenpotential auf —0,45 V eingestellt. Während der Elektrolyse wird die Zugabe von Jodid in kleinen Portionen so lange fortgesetzt, bis die Lösung gelb gefärbt bleibt. Dann wird zu Ende elektrolysiert. Mäßige Mengen Ni, Zn, Mn, Fe und Al beeinflussen die Resultate nicht. Ag und Bi werden mit dem Kupfer abgeschieden. An Testlösungen wird ein Fehler von $\pm$ 0,1% bei Einwaagen von 1 g festgestellt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 276—283 (1958). Fiat-Lab., Turin (Italien).

K. Cruse

Gold kann nach L. Erdey und G. Rády[1] potentiometrisch mit Ascorbinsäure titriert werden. Die Titration verläuft bei 50° C und dem p_H-Wert 1,6—3 quantitativ. Bromid, Thiocyanat und Cyanid stören die Bestimmung; Chloride dürfen bis zu 0,1 n (an anderer Stelle ist 1 n angegeben. D. Red.) Konzentrationen vorhanden sein. Von den leicht reduzierbaren Kationen bedingt die Anwesenheit von Platin(IV) positive Fehler; Quecksilber(II)-, Kupfer(II)- und Eisen(III)-ionen sind ohne Einfluß, wenn das Eisen(III)-ion durch Zugabe von wenig Phosphorsäure maskiert wird. Als Elektroden werden eine vergoldete Platinelektrode und die

übliche Kalomelelektrode verwendet. Allerdings können die Titrationen auch ohne Salzbrücke und Kalomelelektrode mit vergoldeten Platinelektroden und der Glaselektrode bzw. Silberchloridelektrode durchgeführt werden. Die Genauigkeit wird von den Verff. bei 0,01 n Lösungen mit $\pm$ 1% angegeben. Es ist dabei notwendig, den Titer der Maßlösung (0,01 n Ascorbinsäure) täglich zu überprüfen.

[1] Talanta (London) **1**, 159—168 (1958). Techn. Univ. Budapest (Ungarn).
H. Specker

Zur colorimetrischen Bestimmung kleinster Mengen Magnesium (bis zu 0,4 μg/ml) empfehlen H. Ogata und K. Hiroi[1] die Farbreaktion mit *Xylidylblau* [Natriumsalz der 1-Azo-2-hydroxy-3-(2,4-dimethylcarboxanilido)-naphthalin-1'-(2-hydroxybenzol-5-sulfonsäure)]. Die mit 0,08 m Boratpufferlösung auf p_H 9,0 gepufferte äthanolische Reagenslösung zeigt ein Absorptionsmaximum bei 615 mμ. Im gleichen Reaktionsmedium hat die komplexe Magnesiumverbindung Absorptionsmaxima bei 510 und 540 mμ, so daß durch Extinktionsmessungen bei 615 und 510 mμ der Magnesiumgehalt der Testlösung ermittelt werden kann. — Bei der Spurenbestimmung von Magnesium in See- oder Salzwasser muß der Natrium- und Calciumgehalt der Probe berücksichtigt werden. Bei Gegenwart von Natrium werden zu hohe Magnesiumwerte erhalten, Calcium dagegen verursacht einen negativen Fehler. Beide Fehler sind konstant und lassen sich durch Zugabe von jeweils mehr als 400 ppm Natrium oder 5 ppm Calcium korrigieren bzw. kompensieren. In jedem Falle muß bei der Durchführung der Farbreaktion der Äthanolgehalt im Reaktionsmedium höher als 80% sein. Die Genauigkeit der Methode ist mit $\pm$ 3,9% angegeben. Die Absorption steigt bis 0,4 ppm linear mit der Konzentration.

[1] Jap. Analyst **7**, 483—487 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Central Res. Inst., Japan Monopoly Corp. (Japan). K. Machner

Eine spektralphotometrische Mikrobestimmung von Magnesium und Calcium nebeneinander mit Eriochromschwarz T und Äthylendiamintetraacetatlösung (ÄDTA) wird von V. P. Madhava Menon und M. Sankar Das[1] beschrieben. Grundlage des Verfahrens ist die Verminderung der Extinktion des reinen Farbstoffes bei 650 mμ durch Calcium und Magnesium. (Die Ca- und Mg-Komplexe haben bei dieser Wellenlänge eine zu vernachlässigende Extinktion.) Die Abnahme der Extinktion A läßt sich durch die Gleichung $A = K_1X + K_2Y$ ausdrücken. K_1 ist die Verminderung der Extinktion durch 1 μg Magnesium für eine vorgelegte Menge Farbstoff in 50 ml, K_2 entsprechend für Calcium. Die Konstanten lassen sich aus einer Eichreihe mit reinem Calcium und Magnesium leicht berechnen. X und Y sind die unbekannten Mengen Magnesium bzw. Calcium in μg. Versetzt man nun die Lösung mit überschüssigem Magnesiumäthylendiamintetraacetat, dann wird durch die unterschiedlichen Komplexkonstanten eine dem Calcium äquivalente Magnesium in Freiheit gesetzt. Die Abnahme der Extinktion nach dieser Umsetzung (B) entspricht der Gleichung $B = K_1(X + 0{,}607\ Y)$. Aus diesen beiden Gleichungen lassen sich X und Y berechnen. — Zur *Ausführung* der Bestimmung werden 2 Proben angesetzt. Zu der einen Probe gibt man 5 ml Pufferlösung (17,5 g NH_4Cl + 150 ml Ammoniak [D 0,88] auf 250 ml auffüllen), 3 ml Eriochromschwarz T-Lösung (0,1 g in 100 ml Äthanol) und füllt auf 50 ml auf. Man mißt die Absorption nach 45 min bei 650 mμ gegen Wasser und bestimmt die Differenz (A) dieser Lösung gegen die reine Farbstofflösung. Zu der zweiten Lösung gibt man 5 ml Pufferlösung, 3 ml Reagenslösung und 2 ml 0,001 m Magnesium ÄDTA-Lösung, füllt auf 50 ml auf und bestimmt wiederum die Differenz (B) gegen die reine Farbstofflösung. Als Werte für K_1 und K_2 ergeben sich unter diesen Bedingungen

0,01765 bzw. 0,00144. Der Fehler dieser Simultanbestimmung ist kleiner als ± 10% zwischen 8 und 36 μg für jedes Element in 50 ml Lösung.

[1] Analyst **83**, 434—437 (1958). Atomic Energy Establ., Trombay, Bombay (Indien). H. Specker

Magnesium, Calcium, Strontium und Barium können nach J. B. Headridge und R. J. Magee[1] nach papierchromatographischer Trennung durch photometrische Titration mit Äthylendiamintetraacetatlösung bestimmt werden. Als Laufmittel dient ein Lösungsgemisch von Methanol-n-Butanol-sym. Collidin-6n Essigsäure (40 : 20 : 20 : 20, v/v); als Papier wird das doppelt gewaschene Whatman Nr. 41 benutzt. Die Chromatogramme werden direkt mit 1 n Salzsäure ohne Entwickler eluiert, nachdem in einem parallel laufenden Versuch auf demselben Papier die Lage der einzelnen Kationen mit den bekannten Entwicklern fixiert worden ist. Photometrisch titriert werden die eluierten Kationen ohne Indicator mit ÄDTA bei 225 mμ, mit Eriochromschwarz T und ÄDTA bei 630 mμ; das Verfahren mit Indicator ergibt genauere Werte. Die Arbeit enthält weiterhin mehrere Abbildungen der selbstkonstruierten Titrationszelle für das Unicam Spektralphotometer SP 500 und sehr ausführliche Angaben über die bekannten Titrationen der Erdalkalien in Mikromengen mit ÄDTA. Die mitgeteilten Analysenergebnisse für *Dolomit*, *Strontianit* und *Barytocalcit* sind in Anbetracht der üblichen Fehler nach papierchromatographischen Trennungen sehr befriedigend.

[1] Talanta (London) **1**, 117—126 (1958). Univ. Belfast (Nord-Irland, Großbritannien). H. Specker

Eine Methode zur Trennung und Bestimmung von Barium und Uran in Mengen von etwa 10—80 μg durch Papierchromatographie haben I. I. M. Elbeih und M. A. Abou-Elnaga[1] ausgearbeitet. Zum Entwickeln dient die schon früher beschriebene Phenazon-Dioxanmischung[2]. Barium wird nach dem Herauslösen mit ÄDTA titriert, Uran wird durch eine visuelle Vergleichsmethode nach dem Besprühen mit $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung ermittelt. Die Abtrennung des Bariums wird durch Sb^{III}, Cr^{III}, K, Al, Na, Mg, Sr, Co, Ni, Ti^{IV}, Ag, Zn, Be, Mn^{II}, Fe^{III} und Ca gestört. — Das Verfahren dient zur Analyse von *Carnotit*, in dem Barium als Verunreinigung enthalten ist. — *Ausführung.* Man unterteilt das Filtrierpapier durch Linien in 6 Streifen (*a*—*f*), bringt auf *a* und *f* je 0,01 ml der Vergleichslösung (1 g Ba und 1 g U, beide als Nitrat, in 100 ml), auf *c* und *e* je 0,01 ml der Probelösung und auf *b* und *d* je 0,01 ml der Blindlösung. Nach dem Trocknen entwickelt man mit Phenazon-Dioxanmischung und hängt das Papier 10 Std in ein geschlossenes Gefäß, bis die Flüssigkeitsfront noch 5 cm vom unteren Rand entfernt ist. Nach dem Trocknen im warmen Luftstrom schneidet man die beiden äußeren Streifen ab, befeuchtet sie mit Kojisäure-Oxinmischung (0,1 g Kojisäure + 0,5 g Oxin + 60 ml Äthanol + 40 ml Wasser) und läßt trocknen. Man bestrahlt die Flecken mit UV-Licht und hält sie dabei über eine Ammoniaklösung. Während das Barium fluoresciert (R_f = 0,02), bleiben die Uranflecke dunkel (R_f = 0,70). Mit Hilfe der Vergleichsstreifen *a* und *f* markiert man die Lage der Flecken auf den übrigen Streifen, schneidet alle heraus und bringt jeden einzelnen Flecken in ein eigenes Becherglas. — Das Papier mit dem *Barium* kocht man 10 min mit 15 ml Wasser, fügt nach dem Abkühlen 0,5 ml 0,001 m ÄDTA-Lösung, 10 ml Äthanol und 2—3 Tr. Metallphthaleinlösung (0,1 g/100 ml) hinzu, läßt konz. Ammoniaklösung zutropfen, bis die Lösung purpurfarben wird, und titriert mit der ÄDTA-Lösung weiter bis zum Verschwinden der Färbung. Ebenso verfährt man mit den Blindproben. Man ermittelt immer 3 Werte und nimmt daraus den Durchschnitt. — Zur Bestimmung von *Uran* gibt man Tropfen von 0,01 ml von Vergleichslösungen mit 100, 200, 300 bis

900 mg U/100 ml, entsprechend 10—100 μg U/Tropfen auf Papierstreifen, läßt trocknen, entwickelt wie oben beschrieben und besprüht mit $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung (5 g/100 ml). Ebenso besprüht man auch die Uranflecken, die man aus der Ba-U-Trennung erhalten hat und vergleicht nach dem Trocknen die Intensitäten der Färbung.

[1] Chemist-Analyst **47**, 35—36 (1958). Univ. Kairo, Gizeh (Ägypten). — [2] Elbeih, I. I. M., u. A. M. Amin: Chemist-Analyst **45**, 94 (1956); vgl. diese Z. **157**, 355 (1957). G. Denk

Zink kann nach R. B. Hahn und F. M. Shellington[1] aus schwach saurer Lösung mit *Thioacetamid* als Sulfid gefällt werden, wenn die Hydrolyse des Thioacetamids durch Erhitzen im Bombenrohr auf 120° C bei Anwesenheit des Zinksalzes vorgenommen wird. Die Abtrennung des Zinks von anderen Kationen der Schwefelammoniumgruppe, z. B. Kobalt, ist aber durch die Fällung mit Schwefelwasserstoff bei Anwesenheit von Ammoniumrhodanid als Maskierungsmittel für das Kobalt und bei Verwendung des Sulfat-Hydrogensulfatpuffers von C. E. P. Jeffreys und E. H. Swift[2] besser zu erreichen als durch die Fällung mit Thioacetamid.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 234—238 (1958). State Univ. und Nat. Sci. Found. Res. Fell., Detroit, Mich. (USA). — [2] J. Amer. chem. Soc. **54**, 3219 (1932); vgl. diese Z. **97**, 40 (1934). Klaus Brodersen

Die Trennung des Zinks von den Kationen der 2. und 3. analytischen Gruppe mit Anionenaustauschern. Nach M. N. Zvereva[1] kann Zink von Al, Fe, Cr, Mn, Co, Mg, Ca, Sr und Ba in 2 n Salzsäure an einem Anionenaustauscher EDE-10-P getrennt werden. Zink wird adsorbiert, während die anderen Metalle mit 2 n Salzsäure ausgewaschen werden. Zink wird anschließend mit Wasser eluiert. Die quantitative Trennung des Zinks von den Erdalkalien kann erfolgen, wenn das Verhältnis Zn : Me = 1 : 10 bis 10 : 1 ist, von den anderen Metallen, wenn das Verhältnis etwa 1 : 1 ist. Bei der Trennung von Al und Cr kann Zink neben der 10^4 bis 10^6fachen Menge der beiden anderen Metalle quantitativ erfaßt werden. — *Arbeitsweise.* 20 ml der Lösung, die Zn und die Metalle der 2. und 3. Analysengruppe enthält und 2 n an Salzsäure ist, läßt man durch die Säule (⌀ 1 cm) mit 10 g Anionit EDE-10-P in der Chloridform laufen. Die Metalle der 2. und 3. Gruppe wäscht man mit 200 ml 2 n Salzsäure aus und eluiert dann das Zink mit 150 ml Wasser. Die Durchlaufgeschwindigkeit beträgt in allen Fällen 2 ml/min. Bei der Trennung des Zinks von Ca und Mg bestimmt man diese Metalle in aliquoten Teilen des 2 n salzsauren Filtrates komplexometrisch. Das Zink wird in der wäßrigen Lösung ebenfalls komplexometrisch bestimmt. Bei Mikromengen Zink (5—21 μg) nimmt man 5 g Anionit in der Chloridform. Die anderen Kationen eluiert man mit 100 ml 2 n Salzsäure, das Zink mit 50 ml Wasser. Im 2. Filtrat bestimmt man das Zink colorimetrisch mit Dithizon.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 387—389 (1958) [Russisch]. Ždanov. Univ. Leningrad (UdSSR). K. Hertzog

Über die Fällung von Cadmiumsulfid mit Thioacetamid in saurer Lösung berichten D. F. Bowersox und E. H. Swift[1]. Bei p_H-Werten unter p_H 2 tritt als Primärreaktion die Hydrolyse des Thioacetamids unter Bildung von freiem Schwefelwasserstoff auf. Bei p_H-Werten von 3,3—6,3 reagiert Thioacetamid direkt mit den Cadmium(II)-ionen, und die Geschwindigkeit der Cadmiumsulfidbildung ist proportional der Konzentration an Thioacetamid sowie an Cd^{II}-Ionen. Die Aktivierungsenergie für diese Reaktion beträgt 20,8 $\pm$ 1,2 kcal/Mol.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1288—1291 (1958). Inst. Technol. Pasadena, Calif. (USA). H. Zimmer

Die Bildung von Quecksilbermolybdat in saurer Lösung haben C. M. Gupta und R. S. Saxena[1] mit Hilfe elektrometrischer Methoden eingehend untersucht. Bei der potentiometrischen Titration von salpetersaurer Quecksilber(II)-nitratlösung (p_H 1,4—2,0) mit Natriummolybdatlösung (p_H 7,2—7,3) wird unlösliches Quecksilbermolybdat ($HgO \cdot MoO_3$) abgeschieden, das kurz vor dem Äquivalenzpunkt auszuflocken beginnt. Der Titrationsendpunkt wird durch einen deutlichen Potentialsprung angezeigt. Das Verfahren eignet sich zur maßanalytischen Quecksilberbestimmung in stark saurer Lösung, dabei soll die Titration jedoch in umgekehrter Form durchgeführt werden.

[1] Z. Naturforsch. **13** b, 557—559 (1958). Government College, Kota (Indien).
K. Machner

Bor. H. Inuma, T. Yoshimori und H. Takeuchi[1] bestimmen kleine *Bormengen coulometrisch* nach folgender *Methode:* 0,2 m Natriumbromidlösung mit mindestens 3,5 g Mannit je 50 ml wird auf einen p_H-Wert von etwa 6,8 eingestellt. Nach Zugabe der Borsäureprobe sinkt der p_H-Wert auf etwa 6,3. Bei konstantem Strom wird dann bis zur Einstellung des Anfangs-p_H-Wertes (gemessen an der Glaselektrode) elektrolysiert. 1—50 μval Borsäure bzw. 10—540 μval Bor in *Borax* lassen sich nach dieser Methode mit einem Fehler von wenigen Prozenten bestimmen.

[1] Jap. Analyst **7**, 8—11 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Gifu Univ. u. Kowa Textile Co., Ltd. (Japan). K. Cruse

Die halbquantitative Bestimmung von Bor (z. B. in Erzen und Mineralien) führen B. M. Maslennikov und L. V. Romanova[1] spektralanalytisch durch. Bei Verwendung besonderer Kupferelektroden gelang es, die Erfassungsgrenze bis zu 0,0001% Bor auszudehnen (B 2496,77 und 2497,73 Å). Natriumgehalte unter 2% stören die halbquantitative Bestimmung nicht. Kalium und Lithium bewirken eine Intensitätsminderung der beiden Linien. Bei Gehalten von mehr als 2% Kalium bzw. Natrium oder Lithium müssen besondere Standards verwendet werden. Eisengehalte über 5% stören bei Bestimmung von weniger als 0,01% Bor.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1327—1328 (1957) [Russisch]. Staatl. Forsch.-Inst. f. Chem. Montanrohstoffe. H. Wunderlich

Aluminium. R. T. Iwamoto[1] hat eine Methode zur Aluminiumbestimmung ausgearbeitet, die auf der *coulometrischen Titration* der bei Chelatisierung mit Oxin gebildeten Säure aufbaut und die potentiometrische Endpunktsanzeige verwendet. — *Vorschrift.* Die mit Grundlösung (0,049 m Lösung von Natriumsulfat in 48%igem Äthylalkohol zugleich 0,0061 m an Oxin) auf 75 ml verdünnte Probelösung wird bei einem Gehalt von etwa 560 μg Al (bei weniger als 56 μg Al wird mit an Natriumsulfat gesätt. 59%igem Äthylalkohol gearbeitet, der 0,0048 m ist an Oxin) mit 0,5 ml gesätt. Kaliumchloridlösung versetzt (bei 56 μg Al oder weniger unterbleibt diese Zugabe), mit Stickstoff von Kohlensäure befreit (10—15 min) und bei konstantem Strom an Platin elektrolysiert, das gegen eine durch Diaphragma getrennte zweite Platinelektrode in Grundlösung geschaltet ist. Der p_H-Wert wird laufend verfolgt und der Äquivalenzpunkt aus der Neutralisationskurve ermittelt. Bei Titration mit etwa 20 mA muß eine Blindwertkorrektur von 1,3 $\pm$ 0,4 sec berücksichtigt werden; sie entfällt bei Proben mit weniger als 56 μg Al. Bei so geringen Gehalten wird auf den p_H-Wert im Äquivalenzpunkt titriert, für den bei 56 μg Al 7,74 und für 5,6 μg Al 7,86 als Erfahrungswert verwendet wird. In 21 verschiedenen Versuchen liegt der Fehler stets unter 2%, nur bei 5,6 μg Al bei mehreren Prozenten.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 272—276 (1958). Univ. Lawrence, Kans. (USA). K. Cruse

Die Untersuchungen zur polarographischen Aluminiumbestimmung haben M. Perkins und G. F. Reynolds[1] in einer vierten Mitteilung[2] durch Messungen an anderen Azofarbstoffen unter Aluminiumzusatz ergänzt. Orange II und Resorcingelb liefern danach von Aluminiumzusätzen nicht beeinflußte Polarogramme. Eingehend wird das Polarogramm von Alizarinschwarz SN, zum Teil mit dem Barker-„square-wave"-Polarographen, in Abhängigkeit vom Aluminiumzusatz in Überchlorsäure-Ammoniumacetat-Pufferlösung bei p_H-Werten von 0,7, 4,6, 6,4 und 10,7 untersucht. Die Ergebnisse werden ausführlich im Zusammenhang mit der Struktur der gebildeten Komplexe diskutiert.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 194—201 (1958). Ministry Supply, Woolwich (England). — [2] Mittlg. I—III siehe Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 616, 625; **19**, 54 (1958); vgl. auch diese Z. **167**, 210, 283 (1959). K. Cruse

Über die Fluorbestimmung in den Fluoriden der Seltenen Erden durch *Hochtemperatur-Hydrolyse (Pyrohydrolyse)* berichten Ch. V. Banks, K. E. Burke und J. W. O'Laughlin[1]. Untersucht werden die Fluoride folgender Metalle: *Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer(III), Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium* und *Lutetium*. Bei einer Temperatur von 975° C ± 25° C werden die Fluoride nach der von J. C. Warf u. Mitarb.[2] beschriebenen Arbeitstechnik (Umsetzung mit Wasserdampf bei etwa 1000° C) hydrolysiert und der entweichende Fluorwasserstoff kontinuierlich mit Natronlauge titriert. Die Zeiten für die totale Hydrolyse werden bestimmt und variieren beträchtlich (4—250 min). Durch Zugabe verschiedener beschleunigend wirkender Metalloxyde kann die Reaktionszeit wesentlich verkürzt werden. Geeignet sind V_2O_5, U_3O_8, CeO_2 und Cr_2O_3, die im zehnfachen Überschuß angewandt werden. Die Anwendung des Beschleunigers setzt die Reaktionszeit auf unter 30 min herab. Eine Ausnahme machen lediglich Lanthan, Praseodym und Neodym. Beleganalysen zeigen die Genauigkeit der Methode.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 239—243 (1958). State Coll. Ames, Iowa (USA). — [2] Warf, J. C., W. D. Cline u. R. D. Tevebaugh: Analyt. Chemistry **26**, 342 (1954); vgl. diese Z. **144**, 393 (1955). — Vgl. dazu C. D. Susano, J. C. White u. J. E. Lee jr.: Analyt. Chemistry **27**, 435 (1955); vgl. diese Z. **150**, 368 (1956). H. Zimmer

Die quantitative Thoriumbestimmung durch Fällung mit Natriumbenzolsulfinat beschreiben I. P. Alimarin und S. S. Alikberov[1]. In 0,5 n salzsaurer Lösung entsteht ein weißer, kristalliner Niederschlag von der Zusammensetzung $Th(C_6H_5SO_2)_4$. Elemente, wie Be, Al, Seltene Erden, Mn, Ca, Mg und kleinere Mengen Ti stören die Bestimmung nicht. Eisen kann mit Ascorbinsäure reduziert und mit ÄDTA gebunden werden. Uranylionen werden nicht mitgefällt, dagegen gibt vierwertiges Uran einen hellgrünen Niederschlag, der zur Uranbestimmung verwendet werden kann. Zirkonium stört, kann aber durch Fällung als Benzolsulfinat in stärker saurer Lösung abgetrennt werden. — *Analysengang. Bestimmung von Thorium in Orthit.* Man behandelt das feingepulverte Material zweimal mit je 15 ml konz. Salzsäure auf dem Wasserbad, dampft zur Trockne ein, erwärmt den Rückstand nochmals mit 15 ml konz. Salzsäure und verdünnt dann mit Wasser auf 100 ml. Man filtriert von der ausgeschiedenen Kieselsäure ab, wäscht den Niederschlag mit 1 n Salzsäure, bringt das Filtrat auf etwa 100 ml und macht sie 0,5 n salzsauer. Dazu gibt man 10 ml 5%ige ÄDTA-Lösung, erwärmt auf 50° C und fällt das Thorium mit einer wäßrigen Lösung von Natriumbenzolsulfinat. Zur vollständigen Trennung von Eisen und Titan löst man den Niederschlag in wenig konz. Salzsäure und fällt noch einmal um. Nach 5—10minutigem Erwärmen auf dem

Wasserbad wird der Niederschlag kristallin, er wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur abfiltriert, mit Wasser gewaschen und kann entweder bei 110° C getrocknet und als $Th(C_6H_3SO_2)_4$ oder bei 800—900° C verglüht und als ThO_2 gewogen werden. — *Zur Bestimmung des Thoriums in Monazit* behandelt man die Einwaage in einer Porzellanschale auf dem Sandbad mehrmals mit 10 ml konz. Schwefelsäure bei 250° C. Die abgekühlte Masse gießt man unter Eiskühlung in 60 ml Eiswasser und filtriert. Den Niederschlag wäscht man mit 1%iger Schwefelsäure und füllt das Filtrat im Meßkolben auf 100 ml auf. In einem aliquoten Teil bestimmt man dann das Thorium wie bei Orthit beschrieben. Die Methode wird mit der Jodatmethode nach Abtrennung von den Seltenen Erden verglichen, der Fehler liegt bei etwa 1%.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 804 -807 (1958) [Russisch]. Lomonosov Inst. chem. Technol. Moskau (UdSSR). K. Hertzog

Uran. J. Korkisch, A. Farag und F. Hecht[1] beschreiben eine *neue Methode zur Anreicherung des Urans mittels Ionenaustausches und deren Anwendung zur Bestimmung des Urans in festen Proben.* Das Uran wird hierbei mittels des stark basischen Anionenaustauschers Amberlite IRA-400 in der Ascorbinatform als negativ geladener Ascorbinatkomplex von einer großen Anzahl von Kationen — wie z. B. Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Al, Pb, As^{III}, Bi^{III}, Zn, Seltenen Erden, Cr^{III}, Mn^{II}, Fe^{II}, Co und Ni — sowie von Anionen getrennt. Chlorid-, Sulfat- und geringe Mengen von Phosphat- bzw. Fluoridionen stören die Trennungsoperation nicht. Der Austauscher hat eine außerordentlich hohe Kapazität für den Uranylascorbinatkomplex, so daß Urangehalte von 0,0001—0,1% oder mehr bestimmt werden können. Das Trennungsverfahren wird gestört durch größere Mengen Ti, Zr, Th, V, Mo, Nitrat, Phosphat und Fluorid. Ist das Verhältnis U : Störelement $>$ 1 : 10 (für W schon bei U : W $>$ 1 : 1), so muß der Austauscherreaktion eine Ätherextraktion nach E. Hahofer und F. Hecht[2] vorausgeschickt werden. — *Arbeitsweise.* Man füllt die Austauschersäule der Größe 6×100 mm (für mg-Mengen 12×150 mm) mit dem gereinigten Austauscher (Korngröße 0,1—0,3 mm; Cl^--Form) und wäscht zunächst mit 50 ml 1 n Salzsäure, dann mit dest. Wasser, bis der Effluent nicht mehr sauer reagiert. Zur Überführung des Harzbettes in die Ascorbinatform läßt man 50 ml einer 1%igen Ascorbinsäurelösung durchfließen, die mit wenig NH_3 auf p_H 4—4,5 eingestellt worden ist. (Fließgeschwindigkeit 1 ml/min). Der uranhaltige Eindampfrückstand der Probe wird mit 5 ml 5 n Salzsäure in Lösung gebracht. Man verdünnt die Lösung mit 45 ml dest. Wasser, filtriert nach 2 Std und wäscht mit 25 ml 0,1 n Salzsäure. Zu dem etwa 75 ml betragenden Filtrat fügt man 2 g Ascorbinsäure — gelöst in 25 ml dest. Wasser —, stellt wiederum auf p_H 4—4,5 ein und läßt mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/min durch die Säule fließen. Man wäscht mit 50 ml 1%iger Ascorbinsäurelösung (p_H 4—4,5) und dann mit etwa 30 ml Wasser nach. Die Eluierung des Urans erfolgt mit 100 ml 1 n Salzsäure in einen 100 ml-Meßkolben. Ein aliquoter Teil dieser Lösung, der nicht mehr als 10 μg Uran enthalten soll, wird in einer Quarzschale auf dem Wasserbad zud Trockne gebracht. Der schwarze Rückstand der zersetzten Ascorbinsäure wirr durch Glühen entfernt; der Rückstand wird mit 5 ml 5 n Salzsäure aufgenommen, die Lösung zur Trockne eingedampft. Nach dem Erkalten wird mit 10 ml 0,01 n Salpetersäure aufgenommen und in eine Polarographierzelle übergeführt. Man leitet 10 min Stickstoff durch die Zelle und polarographiert anschließend von — 0,5 bis + 2 V bei 25 $\pm$ 0,1° C.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 415—425. II. Chem. Univ.-Inst. Wien. — [2] Mikrochim. Acta **1954**, 417; vgl. diese Z. **147**, 369 (1955). H. Reuter

Eine differentialphotometrische Bestimmung von Uran in perchlorsauren Lösungen wird von T. W. Steele[1] beschrieben. Das mitgeteilte Verfahren ist anwendbar für Produkte, die zwischen 91—93% U_3O_8 enthalten. Grundlage der Methode ist die Messung der Extinktion des Uranylions in perchlorsaurer Lösung bei 420 mμ gegen Standardlösungen fast gleicher Konzentration nach dem bekannten Differentialverfahren. — *Arbeitsweise.* 2 g der Probe, die zwischen 91—93% U_3O_8 enthalten soll, werden 2 Std auf 950° C erhitzt und dann in einem 250 ml-Becherglas mit 15 ml 70%iger Perchlorsäure gelöst. Man erhitzt bis zum Erscheinen weißer Dämpfe, läßt abkühlen, verdünnt mit 20 ml Wasser, kocht nochmals 2 min, filtriert und wäscht das Filter mit 0,2%iger Perchlorsäure nach. Das Filtrat wird auf etwa 35 ml eingedampft, dann in einem 50 ml-Meßkolben fast bis zur Marke aufgefüllt und nach Temperaturausgleich am Photometer (etwa 3 Std) genau eingestellt. Vor der Messung wird durch ein trockenes Filter filtriert und dann die Absorption in 2 cm-Küvetten gegen Standardlösungen, die genau 1,82, 1,83, 1,84 bis 1,87 g U_3O_8 enthalten, gemessen (Beckman DU, Photomultiplier, Empfindlichkeitsstufe 3). Lösungen, die zusätzlich 10 mg Calcium und Aluminium, 5 mg Lanthan und Zirkonium, 2,5 mg Zink, 1,25 mg Eisen, 1 mg Thorium, Mangan, Kupfer und Wismut, 0,25 mg Arsen, 0,125 mg Kobalt, 0,1 mg Wolfram, 0,025 mg Nickel und Phosphor und 0,005 mg Vanadium enthalten, beeinflussen die Bestimmung nicht. Chrom(VI) und Chrom(III), sowie Gold, größere Mengen Vanadium, Nickel, Kobalt und Eisen(III) stören erheblich. Ebenso stören Sulfat und Phosphat. — Die Arbeit enthält ferner eine allgemeine Betrachtung über die Genauigkeit der Differentialphotometrie und eingehende Untersuchungen über Temperatureinfluß und Störelemente.

[1] Analyst **83**, 414—421 (1958). Univ. Johannesburg (Südafrika). H. Specker

H. W. Bertram, M. W. Lerner, G. J. Petretic, E. S. Roszkowski und C. J. Rodden[1] haben ein Gerät entwickelt, mit dem der *Urangehalt zwischen 100 und 200 g/l in fließenden Lösungen* automatisch alle 5 min registriert wird. Es handelt sich im Prinzip um eine *derivative polarographische Analyse nach Leveque-Roth.* Automatisch werden hierzu so bemessene Proben entnommen und mit Grundlösung verdünnt, daß der Urangehalt unter 1 g/l liegt. Die Analyse wird mit in positiver Richtung steigender Spannung (−1,0 bis 0 V) ausgeführt (3 min Durchlaufszeit), weil auf diese Weise eine deutliche Unterdrückung der Oscillationen gelingt. Maxima werden durch einen Zusatzgehalt von $4 \cdot 10^{-4}$% Thymol unterdrückt, die Grundlösung ist je 0,1 m an Schwefelsäure und Natriumsulfat. Wird die Probelösung auf das 400fache verdünnt, so entfallen jegliche Störungen durch Begleitelemente, wie sie gewöhnlich bei der Produktion solcher Lösungen anfallen. In Ausnahmefällen stört Vanadium. Die Verdünnung erfolgt mittels eines rotierenden, mit der Bohrung eines Glashahnes vergleichbaren Rohres, das in den Flüssigkeitsstrom als Nebenschluß eingebaut ist. In diesem Nebenschluß wird mittels Pumpe eine Strömungsgeschwindigkeit von 4 l/min aufrecht erhalten. Die Dosierung erfolgt durch Regelung der Umdrehungszahl des Schöpfrohres. Die Verdünnungen lassen sich so auf 0,5% genau einhalten. Füllung und Leerung der Meßzelle werden über Magnet-Relais gesteuert. — In Beleganalysen wird bei Temperierung eine Genauigkeit von ± 0,5% erreicht (Temperaturfehler: 3%/Grad). Praktisch liegt der Fehler bei 8 verschiedenen Produkten stets unter 5,5%. Eine Ausnahme mit 12,7% Fehler wird auf den extrem hohen Vanadiumgehalt zurückgeführt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 354—359 (1958). Atom. Energy Comm., New Brunswick, N. J. (USA). K. Cruse

Die Fällung von Uran(IV) mit Natriumhexametaphosphat untersuchen I. P. Alimarin, E. P. Nikolaeva und G. I. Malofeeva[1] und geben folgende *Arbeitsvorschrift* an: 20 ml der 3 n perchlorsauren Lösung, die vierwertiges Uran enthält,

werden auf 60—70° C erwärmt. Bei Mengen von mehr als 2 mg Uran versetzt man mit 3,5 ml frisch bereiteter 2%iger Natriumhexametaphosphatlösung. Bei geringeren Mengen gibt man 5 ml einer 0,5%igen Thoriumchloridlösung als Kollektor hinzu und fällt mit einem 25%igen Überschuß an Fällungsreagens. Die Lösung mit dem ausgefallenen Niederschlag wird 10—15 min im Wasserbad erhitzt, zentrifugiert und mit 0,01 n Perchlorsäure gewaschen. Dann löst man den Niederschlag in 10—12 ml konz. Schwefelsäure und bestimmt Uran vanadometrisch. Unter den vorstehenden Bedingungen werden nicht mitgefällt: bis zu 20 mg Vanadium(III) und -(IV), 200 mg Eisen bzw. Kupfer sowie andere zwei- und dreiwertige Elemente. Die mitgeteilten Analysenwerte zeigen einen maximalen Fehler von 2%. — *Fällungsreagens.* $NaH_2PO_4 \cdot 2\,H_2O$ wird im Platintiegel 10—15 min bei 620° C erhitzt und schnell abgekühlt. Der Schmelzkuchen wird zerkleinert und zu einer 2%igen wäßrigen Lösung aufgefüllt. Diese Lösung muß stets frisch bereitet werden, da bei längerem Stehen Pyro- und Orthophosphationen gebildet werden.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 464—468 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonosov-Univ. Moskau (UdSSR). H. Wunderlich

Mikrogrammengen von Uran können nach P. J. Antikainen[1] unter Verwendung der Ringmethode von H. Weisz[2] papierchromatographisch *von Thorium, Wismut und Blei getrennt* und dann bestimmt werden. 10—240 μg U lassen sich mit einem Fehler von etwa 10% ermitteln. — *Ausführung.* In die Mitte eines Rundfilters von 6 cm Durchmesser setzt man 1 Tr. der Probelösung und läßt Fluorwasserstoff- und Schwefelwasserstoffgas darauf einwirken, wodurch Th als Fluorid und Bi und Pb als Sulfide niedergeschlagen werden. Zur vollständigen Fällung läßt man dazwischen noch Ammoniakdämpfe einwirken. Dann bringt man das Papier in den 100° C heißen Ringofen, gibt langsam 5—10 Tr. 0,1 n Salzsäure hinzu, wobei das Uran ringförmig zur Peripherie wandert und besprüht schließlich mit 1 m $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung. Durch Vergleich mit Ringen, die mit Standardproben von 10—240 μg U erhalten worden sind, kann der Gehalt an Uran ermittelt werden.

[1] Suomen Kemistilehti, A, **31**, 277—280 (1958). Univ. Helsinki (Finnland). — [2] Mikrochim. Acta **1954**, 140, 376; **1956**, 1366; Chem. Age **1954**, 1039; vgl. u. a. diese Z. **145**, 31 (1955); **155**, 43 (1957); **158**, 35 (1957). G. Denk

Für die papierchromatographische Trennung von Uran, Vanadium und Eisen verwenden Ju. V. Moračevskij, M. N. Gordeeva und T. E. Kruglova[1] das Rundfilterverfahren. Man bringt das mit Aceton-konz. Salzsäure (92:8) gewaschene Rundfilter (⌀ 240 mm) zwischen zwei plangeschliffene Glasplatten, von denen die obere eine zentrische Bohrung von 7 mm ⌀ hat, und setzt einen Exsiccatordeckel darauf. Durch die Öffnung des Deckels und durch die Bohrung der Glasplatte führt auf das Papier das Rohr eines cylindrischen Trichters, der mit Filterpapiermasse (mit dem Lösungsmittel getränkt) 5—8 mm hoch dicht angefüllt ist. Die Substanz (höchstens 0,1 ml) bringt man auf ein Filterstück von 20×40 mm, trocknet und zerschneidet es in kleine Stücke, die man auf die Filtermasse bringt. Als Lösungsmittel dient ein Gemisch von Eisessig und konz. Salpetersäure (95:5). Nach 7 bis 8 Std wird die Chromatographie beendet, wenn die Front etwa 150—180 mm vom Mittelpunkt entfernt ist. Man läßt das Chromatogramm an der Luft trocknen, zerschneidet es in 4 Teile und entwickelt einen Sektor mit einer 5%igen Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung. Vanadium (R_f-Wert 0,00—0,24) erscheint braun, Uran (R_f 0,32—0,42) gelb und Eisen (R_f 0,75 -0,82) blau. Der Hauptteil des Vanadiums bleibt in der Filtermasse zurück und wird dort getrennt bestimmt. Die den gefärbten Zonen des entwickelten Sektors entsprechenden Zonen der anderen Sektoren werden ausgeschnitten. Zur Bestimmung von Uran kocht man die entsprechende Zone

4—5mal mit je 8—10 ml 10 n Schwefelsäure, filtriert und bestimmt vanadatometrisch; bei kleinen Mengen Uran (5—10 μg) extrahiert man den Streifen mit 5 ml 10%iger Sodalösung und bestimmt nach der Luminiscenzmethode. Zur photometrischen Eisenbestimmung nach dem Rhodanidverfahren wird der entsprechende Streifen mit heißer Salpetersäure und dann mit Wasser behandelt. Zur Vanadinbestimmung verascht man das Papier im Porzellantiegel, glüht 5—10 min, löst den Rückstand in einigen Tropfen 5%iger Natronlauge und verfährt weiter nach der photometrischen Phosphorwolframatmethode. Das Vanadium in der Filtermasse bestimmt man nach der Oxydation durch Titrieren mit Mohrscher Salzlösung gegen Phenylanthranilsäure als Indicator. Nach der beschriebenen Methode kann Uran vom 100—150fachen Überschuß von Vanadium und Eisen quantitativ getrennt werden. Der Eisengehalt der zu untersuchenden Lösung soll 750 μg nicht übersteigen. Vanadin kann in Mengen von 2,5 mg vorliegen. Unter den gleichen Bedingungen kann auch *Uran von Aluminium* getrennt werden, wenn der Al-Gehalt den des Urans nicht mehr als 10—20mal übersteigt. Der Fehler liegt bei 2—11%.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 790—793 (1958) [Russisch]. Univ. Leningrad (UdSSR).
K. Hertzog

Eine vergleichende Untersuchung der photometrischen Methoden zur Galliumbestimmung haben D. P. Ščerbov und A. I. Ivankova[1] durchgeführt. Nach einer Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Bestimmungsmethoden kleiner Mengen Gallium mit organischen Reagentien berichten die Verff. über die eigenen Untersuchungen an *Rhodamin S*, *Rhodamin 6 G* (6 Ž) und *Gallion* (2-Hydroxy-3-chlor-5-nitrobenzol-(1-azo-2′)-1′-hydroxy-8′-aminonaphthalin-3′,6′-disulfonsäure). Für die fluorimetrische Methode mit Rhodamin S und 6 G wird folgender allgemeiner *Arbeitsgang* angegeben: Zu 4 ml der Lösung, die 1—10 mg der zu untersuchenden Ionen in 1:1 verd. Salzsäure enthalten, gibt man 1 ml 0,5%ige Rhodamin S- oder 6 G-Lösung in Salzsäure gleicher Konzentration, versetzt mit 5 ml reinem, thiophenfreiem Benzol und schüttelt 2 min durch. Nach Trennung der Schichten vergleicht man die Farben der wäßrigen und der nichtwäßrigen Phasen mit Blindproben und betrachtet dann die Fluorescenz bei Bestrahlung mit UV-Licht. *1. Untersuchungen mit Rhodamin S.* Die wäßrige Lösung von Rhodamin S ist purpurrot, das Absorptionsmaximum liegt bei etwa 555 mμ; die Lösung zeigt intensive orangegelbe Fluorescenz. Die salzsaure Lösung ist orangerot, die benzolische Lösung ist blaßrosa und fluoresciert kaum. Die Galliumbestimmung wird, wie aus einer Tabelle hervorgeht, besonders durch Yttrium, Gold, Antimon, Thallium und Tellur gestört. Der störende Einfluß von Au, Sb, Fe und Tl^{3+} kann beseitigt werden, wenn man die Extraktion mit Benzol in Gegenwart von Ti^{3+} vornimmt. Der günstigste Bereich für die fluorimetrische Bestimmung liegt in den Grenzen von 0,5—6,0 μg Ga in 5 ml Lösung. *2. Untersuchungen mit Rhodamin 6 G.* Die wäßrige Lösung ist orangerot, das Absorptionsmaximum liegt bei 525 mμ, die Lösung fluoresciert intensiv gelb. In 1:1 verd. Salzsäure ist die Lösung gelborange, die benzoliche Lösung ist blaßrosa und fluoresciert fast garnicht. Die beste Genauigkeit wird in den Grenzen von 0,1—8,0 μg Ga in 5 ml Lösung erreicht. Es stören aber viele andere Ionen. Bei vorheriger Abtrennung von Ga von den störenden Elementen ist die Bestimmung mit Rhodamin 6 G empfindlicher als die mit Rhodamin S. *3. Untersuchungen an Gallion.* Gallion ist löslich in Wasser und einigen organischen Lösungsmitteln. Je nach dem Säuregrad ist die wäßrige Lösung blaßrosa bis blauviolett gefärbt. Bei Gegenwart eines Überschusses von Gallium ist die schwachsaure Lösung (p_H 3) hellblau (Absorptionsmaximum bei etwa 610 mμ). Zur photometrischen Bestimmung werden die Lösungen mit Biphthalat- oder Acetatpufferlösungen auf p_H 3 gebracht. Mit Hilfe eines Photocolorimeters können 0,02—20 μg Ga in 10 ml

bestimmt werden. Da die Reaktion aber von vielen anderen Ionen gestört wird, muß eine sorgfältige Abtrennung des Galliums vorausgehen.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 667—674 (1958) [Russisch]. Kazachisches Inst. f. mineral. Rohstoffe u. Südkazachische Geolog. Verwaltung. H. Nieswand

Die polarographische Schnellbestimmung von Indium empfehlen S. P. Buchman, M. V. Nosek und M. T. Kozlovskij[1] nach folgender Vorschrift, wobei Cu, Tl, Fe, As, Sb, Pb, Cd, Zn, R_2O_3, Se, Te und andere nicht stören: Die Probe wird mit Wasser angefeuchtet und unter Erwärmen in Salzsäure gelöst. Man engt auf 10 bis 15 ml ein, versetzt mit 15—20 ml konz. Salpetersäure und dampft fast bis zur Trockne ein. Falls Zinn ebenfalls (in mehr als doppeltem Überschuß, bezogen auf Indium) vorhanden ist, wird nochmals mit Salpetersäure abgeraucht, mit Salpetersäure (1:1) aufgenommen, zum Sieden erhitzt und nach Erkalten abfiltriert. Das Filtrat bzw. die Ausgangslösung wird bis zur Feuchte eingeengt und mit 30 ml Schwefelsäure (1:1) fast bis zur Trockne abgeraucht. Der trockene Rückstand wird mit 25 ml 4 n Schwefelsäure aufgenommen, zum Sieden erhitzt und nach Erkalten vom etwa ausgefallenen Bleisulfat abfiltriert. Man wäscht mit 4 n Schwefelsäure nach und vereinigt Filtrat und Waschwässer in einem Meßkolben. Zu dieser Lösung gibt man etwa 50 mg Kupfer in Form von Kupfersulfat (entsprechend 3—5fachem Kupferüberschuß, bezogen auf etwa vorhandenes Arsen) und füllt mit 4 n Schwefelsäure bis zur Marke auf. Ein Teil dieser Lösung wird mit Ferrum reductum bei 50—60° C bis zur Entfärbung behandelt. Von der überstehenden klaren Lösung gibt man 15 ml in einen Schütteltrichter und schüttelt 3—4 min kräftig mit 1 ml 2%igem Zinkamalgam. Zur vollständigen Abscheidung größerer Cadmiummengen (mehr als 150fache Indiummenge) muß diese Operation 3mal wiederholt werden. Von der so behandelten Lösung werden 10 ml in einen 25 ml-Meßkolben gegeben und mit gesätt. Kochsalzlösung bis zur Marke aufgefüllt. In dieser Endlösung soll der Gehalt an Kochsalz mindestens 75 g/l betragen. Dann wird im Bereich von —0,45 bis —0,8 V (gegen gesätt. Kalomelelektrode) polarographiert. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe von Eichgeraden.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 392—395 (1958) [Russisch]. Chem. Inst., Akad. Wiss. Kazach. SSR (UdSSR). H. Wunderlich

Cyanide. *Tris(1,10-phenanthrolin)-eisen(II)-ion* (Ferroin) ist nach A. A. Schilt[1] ein empfindliches und selektives Reagens für den *Nachweis und die colorimetrische Bestimmung von Cyaniden.* Es bildet sich dabei eine violette, mit Chloroform extrahierbare Komplexverbindung, deren Lösungen dem Beerschen Gesetz gehorchen. Der qualitative Nachweis, mit dem sich noch 2 μg Cyanid bei einer Konzentration von 1:1500000 erfassen lassen, wird gestört durch Äthylendiamin und Äthanolamine, die colorimetrische Bestimmung durch Cu, Fe, Co, Ni sowie Sulfid und oxydierende Anionen. — *Ausführung.* Man gibt zur Probelösung, die höchstens 200 μg Cyanid enthalten soll, 5 ml 1 m Na_2HPO_4-Lösung, 1 ml 10%ige Hydroxylammoniumchloridlösung und gegebenenfalls so viel 1 m Essigsäure, daß Thymolblau (0,1%ige Lösung) nach Gelb umschlägt. Dann versetzt man die Lösung mit 0,5 m Natronlauge, bis sie wieder blau wird, und 5 ml der Reagenslösung (1,96 g Mohrsches Salz + 3,17 g 1,10-Phenanthrolinmonohydrat im Liter) und erhitzt auf dem siedenden Wasserbad 10—15 min im verschlossenen Gefäß. Nach dem Abkühlen schüttelt man 4mal mit je 5 ml Chloroform aus, füllt die vereinigten Extrakte im 25 ml-Meßkolben mit Chloroform zur Marke auf und mißt die Extinktion der Lösung, die vor Sonnenlicht geschützt werden muß, innerhalb von 2—3 Std bei 597 mμ in einer 1 cm-Zelle gegen Chloroform als Vergleichslösung. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. — Zum *qualitativen Nachweis* versetzt man 2 ml der

Probelösung mit 5 Tr. 1 m Na_2HPO_4-Lösung, 1 Tr. 10%iger Hydroxylammoniumchloridlösung, so viel 0,5 m Natronlauge, daß Thymolblau umschlägt, sowie 5 Tr. der Reagenslösung und erhitzt 10 min in kochendem Wasser. Nach dem Abkühlen extrahiert man mit 0,5 ml Chloroform. Eine violette Färbung des Chloroforms zeigt Cyanid an.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1409—1411 (1958). Univ. Michigan, Ann Arbor, Mich. (USA). G. Denk

Zur polarographischen Bestimmung geringer Zinnmengen neben anderen Elementen verwenden S. Kallmann, R. Liu und H. Oberthin[1] die Vorschaltung einer Dampfdestillation mit Bromwasserstoffsäure in einer modifizierten Kjeldahl-Apparatur und die anschließende polarographische Analyse im Destillat. — *Arbeitsvorschrift.* Nb, Ta, Ti, W und Zr bzw. ihre Eisenlegierungen werden mit Salpetersäure-Flußsäure gelöst, mit Schwefelsäure abgeraucht und in Wasser aufgenommen (40 ml für 0,2—50 mg Probe); Cu, Ni, Zn und Pb bzw. deren Legierungen werden in Salpetersäure gelöst, ebenfalls in Sulfate übergeführt und in Wasser aufgenommen; Sn als Zinndioxyd wird in Carbonat-Peroxydschmelze aufgeschlossen, es wird aus der Lösung mit Kupferron-Eisen(III)-hydroxyd oder mit Manganhydroxyd gefällt, mit Salpetersäure-Schwefelsäure gelöst und schließlich in Sulfat übergeführt. Die schwefelsaure Lösung dieser Proben wird bis 250° C erwärmt, mit 100 ml Bromwasserstoffsäure versetzt und mit Bromwasserstoff aus einem Vorratskolben der Destillation unterworfen. Bei etwa 20 mg Sn in der Probe wird ein Destillat von 40 ± 4 ml aufgefangen, bei größeren Gehalten entsprechend mehr. Mit Hydroxylaminhydrochlorid wird entfärbt, es werden 10 g Ammoniumchlorid und 10 ml einer 0,1%igen Natriumcarboxymethylcelluloselösung zugefügt, dann wird die Lösung 15 min auf dem Dampfbad erwärmt und schließlich nach Abkühlen auf 20° C auf 200 ml aufgefüllt. Ein aliquoter Teil dieser Lösung wird 5 min mit Stickstoff durchperlt und von —0,15 bis —1,5 V polarographiert. Die Sn-Stufe liegt bei $E_{1/2} \sim -0{,}25$ V und wächst der Konzentration proportional. Von allen Begleitelementen gehen nur As und Sb mit in das Destillat. As bleibt bis zur 10fachen Menge des Sn ohne Einfluß, Sb nur bis zur 5fachen Menge.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 485—487 (1958). Ledoux et Co., Teaneck, N. J. (USA). K. Cruse

Mit einem Bericht über die Bestimmung von Blei und Wismut, von Eisen und Mangan und von Magnesium und Beryllium nach vorangehender papierchromatographischer Trennung setzen I. I. M. Elbeih und M. A. Abou-Elnaga[1] ihre Untersuchungen zur quantitativen Kationenbestimmung nach chromatographischer Trennung[2,4] fort. Blei und Wismut werden mit der früher beschriebenen Anordnung[2,4] mit einem Laufmittel getrennt, das als wirksamen Bestandteil Antipyrin (Phenazon) enthält[3]. Nach Lokalisierung mit Ammoniumsulfid in einem Vergleichsstreifen ($R_f = 0{,}15$ bzw. 0,63) werden Blei und Wismut getrennt eluiert, und zwar *Blei* mit Wasser, *Wismut* mit schwacher Salpetersäure (5 Tr. 0,1 m Salpetersäure 25 ml H_2O). Blei wird mit 0,001 m ÄDTA-Lösung bei p_H 10 gegen Eriochromschwarz T titriert; die Titrationswerte werden um die in gleicher Weise gemessenen Blindwerte vermindert. Zur Wismutbestimmung arbeitet man bei p_H 2—3 mit Brenzcatechinviolett als Indicator. Den Blindlösungen werden vor der Titration definierte Bi-Mengen zugesetzt. — In gleicher Weise wird auch *Eisen* titriert, zu dessen Abtrennung von *Mangan* 0,4 m Salpetersäure-2,4,6-Collidin (1 + 1) verwendet wird. Mangan und ebenso *Magnesium* werden nach der für Blei angegebenen Vorschrift titriert; Magnesium wird vom Beryllium mit einem Benzoylaceton und n-Butanol enthaltenden Laufmittel[2] getrennt. Die Berylliummenge wird nach

Besprühen des Chromatogramms mit Oxychinolin anhand der Größe und Leuchtkraft der fluorescierenden Flecken abgeschätzt. — Die Bestimmungen werden von zahlreichen Ionen gestört. Beleganalysen von synthetischen Mischungen weisen gute Ergebnisse auf.

[1] Chemist-Analyst **47**, 59—60 (1958), Univ. Kairo (Ägypten). — [2] Elbeih, I. I. M.: Chemist-Analyst **45**, 75 (1956); vgl. diese Z. **156**, 434 (1957). — [3] Elbeih, I. I. M., u. A. A. Amin: Chemist-Analyst **45**, 94 (1956); vgl. diese Z. **157**, 355 (1957). — [4] Elbeih, I. I. M., u. M. A. Abou-Elnaga: Chemist-Analyst **45**, 35 (1958); vgl. diese Z. **166**, 41 (1959). H. Hartkamp

Die photometrische Bestimmung des Zirkoniums mit *Alizarinblau S* und die Zusammensetzung des Farblackes wird von V. Gopalakrishna und Bh. S. V. Raghava Rao[1] überprüft. Zur Aufstellung der Eichkurve werden 4 ml der Reagenslösung (0,1766 g Alizarinblau S in 1 l 25%iger Acetonlösung gelöst) mit wechselnden Mengen einer Zirkoniumstandardlösung versetzt und auf 10 ml mit 0,5 n Salzsäure in 10%igem Aceton aufgefüllt. Die Extinktion wird nach 10 min gegen eine 0,5 n Salzsäure in 10%igem Aceton bei 625 mμ gemessen (d = 1 cm, Beckman DU). Der Farblack ist etwa 72 Std stabil; zwischen 0,2—0,7 n Salzsäure ändert sich die Extinktion nicht. Das Beersche Gesetz ist bis 350 μg/ml erfüllt, als untere Bestimmungsgrenze werden 0,27 μg/ml angegeben. Oxalate, Phosphate, Tartrate und Fluoride dürfen nicht vorhanden sein; kleine Mengen Sulfat stören nicht. Von den üblichen Begleitelementen sind 292 mg ThO_2, 200 mg Seltene Erden, 70 mg U_3O_8, 53 mg CaO, 20 mg Fe_2O_3, 6 mg Al_2O_3 und 1 mg TiO_2 (alle im Liter) ohne Einfluß. Beryllium stört und darf nur zu 0.3 mg BeO vorhanden sein. Die nach dem Jobschen Verfahren der kontinuierlichen Variation ermittelte Zusammensetzung des Farblackes ergibt in 1 n Salzsäure die Komplexverbindung ZrOX (X = Alizarinblau S), in 0,01 n Säure $ZrOX_2$.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 161—165 (1958). Univ. Waltair (Indien).
H. Specker

Fällung von Zirkoniumphosphat und Trennung Zirkonium-Titan. A. K. Babko und M. I. Štokalo[1] untersuchen den Einfluß des Säuregrades und der Anwesenheit von ÄDTA auf die Fällung von Zirkoniumphosphat und die Trennung von Titan. Die optimalen Bedingungen werden angegeben. Bei einem Verhältnis von Zr: ÄDTA = 1:1 ist die Zirkoniumfällung erst in 4 n schwefelsaurer Lösung vollständig. Die Fällung wird so vorgenommen, daß man zur Lösung die entsprechende ÄDTA-Menge gibt, dann Na_2HPO_4-Lösung und nun erst durch tropfenweises Ansäuern mit der berechneten Menge Schwefelsäure fällt, so daß die Lösung etwa 4 n an H_2SO_4 wird. Bei der Trennung Zirkonium—Titan, wobei das Titan wie üblich als Peroxydkomplex in Lösung gehalten und das Zirkonium als Phosphat gefällt wird, ist bei Anwesenheit von ÄDTA die Menge des mitgefällten Titans im Zirkoniumphosphatniederschlag 10mal kleiner als normalerweise. Während bei der normalen Trennung durchschnittlich 2,1% (± 1%) Titan mitgerissen werden, sind es bei Anwesenheit von ÄDTA nur 0,18% (± 0,02%). Das Verfahren wird daher für die Trennung von Zirkonium und Titan empfohlen. Um bei der Analyse von Materialien mit unbekanntem Zirkoniumgehalt einen Überschuß von Komplexon zu vermeiden, wird vorgeschlagen, p-Nitrobenzolazobrenzcatechin als Indicator zu verwenden[2].

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 674—677 (1958) [Russisch]. Inst. allg. anorg. Chem. Akad. Wiss. UdSSR. — [2] Poluektov, N. S., L. I. Kononenko und T. A. Suričan: Zavodskaja Laborat. **23**, 660 (1957); vgl. diese Z. **160**, 290 (1958).
H. Nieswand

Hydrazin. In dem Redoxsystem $[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-} + e$ wird durch Ausfällung der $[Fe(CN)_6]^{4-}$-Ionen mit Zinksalzen das Oxydationspotential von Hexacyanoferrat(III) so stark erhöht, daß z. B. Hydrazin rasch und quantitativ nach der Gleichung $4\,[Fe(CN)_6]^{3-} + N_2H_4 = 4\,[Fe(CN)_6]^{4-} + N_2 + 4\,H^+$ oxydiert wird. B. R. Sant[1] gründet darauf eine *maßanalytische Bstimmung von Hydrazin* in saurer Lösung. — Zur *Ausführung* verdünnt man eine abgemessene Menge fast neutraler $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung auf 50 ml, erhitzt zum Sieden und läßt die zinksalzhaltige Hydrazinsulfatlösung aus der Bürette bis zur Entfärbung der Eisenlösung zutropfen. Es wird empfohlen, etwa das Doppelte der theoretisch nötigen Menge Zinksulfat zu verwenden (etwa 4 g krist. Salz auf 0,13 g Hydrazinsulfat).

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 205—208 (1958). Univ. Baton Rouge, La. (USA). G. Denk

Ein Verfahren zur spektralphotometrischen Bestimmung von Nitrat und Nitrit beschreiben H. Hamaguchi, R. Kuroda und S. Endo[1]. Beide Anionen können durch ihre Absorptionsmaxima im UV bei 302 mμ (Nitrat) und 355 mμ (Nitrit) nebeneinander bestimmt werden. Die Bestimmung gelingt nur bei p_H-Werten über 5 bis in das stark alkalische Gebiet, da sich unter p_H 5 Nitrit zersetzt. Das Beersche Gesetz ist im Bereich von 0—15 mg Nitrat/ml und 0—4 mg Nitrit/ml erfüllt. Der günstigste Arbeitsbereich beträgt 2—7 mg Nitrat/ml und 0,4—2,0 mg Nitrit/ml.

[1] Jap. Analyst **7**, 409—415 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Tokio (Japan). H. Zimmer

Abb. 1. Vorrichtung zum Nachweis von Arsen nach Stock u. Garcia

Der colorimetrische Nachweis von Arsen kann nach J. T. Stock und L. M. Garcia[1] als *Kupferarsenid* erfolgen: $3\,Cu^{2+} + 2\,AsH_3 = Cu_3As_2 + 6\,H^+$. — *Arbeitsweise.* Man verwendet die in Abb. 1 gezeigte Vorrichtung, befeuchtet zunächst den Filterpapierstreifen (*A*) mit 1 Tr. 10%iger Kupfersulfatlösung, bringt dann 2—4 Tr. der Probelösung in das Reagensglas (75×10 mm) ein und gibt 10 Tr. 4 n Schwefelsäure und eine Spatelspitze Zinkgranulat (20 mesh) zu [zwischen dem Aufsatz (*B*), der den Filterpapierstreifen trägt, und der Probelösung befindet sich eine Wattescheibe]. Bei Gegenwart von Arsen in der Probe ist innerhalb von 2 min ein dunkler Farbfleck auf dem Filterpapier zu beobachten. Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. Antimon und Zinn stören den Farbnachweis nicht.

[1] J. chem. Educat. **35**, 401 (1958). Univ. Storrs, Conn. (USA). K. Machner

Die photometrische Mikrobestimmung von Antimon kann nach H. Gotô und Y. Kakita[1] mit *Fuchsin* oder *Malachitgrün* ebenso ausgeführt werden, wie mit *Methylviolett*[2]. Die an Salzsäure etwa 6 n Probelösung wird mit 6 n Salzsäure versetzt und mit 2%iger Cer(IV)-sulfatlösung oxydiert; der Überschuß daran wird mit 1%iger Hydrazinsulfatlösung reduziert. Dann wird eine 0,1%ige wäßrige Lösung von Fuchsin oder Malachitgrün und eine 30%ige Lösung von Natriumcitrat hinzugegeben und mit Amylacetat ausgeschüttelt. Andere organische Lösungsmittel sind weniger geeignet. Die Trennung erfolgt bei Verwendung von Fuchsin am besten bei p_H 1,0—1,2; dieser Wert wird erhalten, wenn zur Probelösung 5 ml 6 n Salzsäure und 10—11 ml Natriumcitratlösung gegeben werden. Mit Malachitgrün liegt der optimale p_H-Bereich zwischen 0,6 und 1,2 (5 ml 6 n Salzsäure + 8,5 bis 11 ml

Citratlösung). Auf 5 μg Sb sollen 0,8—1,5 ml Farbstofflösung zugegeben werden. Nach der Trennung wird in der organischen Phase die Lichtabsorption bei 555 mμ (Fuchsin) oder 628 mμ (Malachitgrün) gemessen. Der molare Extinktionskoeffizient beträgt für die Fuchsinverbindung 63300, für die Malachitgrünverbindung 76100. — Jod, Cr^{III}, Cr^{VI}, Cu, Mo, W, Vanadat, Sn^{II} stören auch schon in sehr geringer Menge (einige μg), Te, Hg, Ag, Pb, Ti, Nb, Ta, Sn^{IV} stören, wenn etwa 200—500 μg vorliegen, Ge und Fe über 1 mg und Al, As, Si, Ca, Cd, Co, Mg, Mn, Ni, Zn und $NaNO_3$ erst von 100 mg an.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **10**, 103—109 (1958). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals (Japan). — [2] Gotô, H., u. Y. Kakita: J. chem. Soc. Japan **73**, 339 (1952); Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ. A **4**, 582 (1952); vgl. diese Z. **139**, 220 (1953). G. Denk

Über ein Verfahren zur gravimetrischen Bestimmung von Wismut berichtet D. R. Bomberger[1]. Wismut kann in saurer Lösung durch unterphosphorige Säure H_3PO_2 als Metall abgeschieden und gewogen werden. Das Verfahren wird gestört durch Scandium(III), Zirkonium(IV), Hafnium(IV), Thorium(IV), Tantal(V), Kupfer, Silber Gold, Quecksilber, Antimon, Arsen, Selen, Tellur und Palladium. Sulfat, Nitrat, Chlorid und Phosphat beeinflussen ebenfalls das Verfahren. Höhere Oxydationsstufen von Fe, Cr und Mn müssen durch den Zusatz von 6%iger schwefliger Säure reduziert werden. — *Ausführung.* Die zu prüfende Lösung soll 1 n an Perchlorsäure sein und 1—2 mg Bi/ml enthalten. Sie wird je 20 ml mit 1 ml 30—32%iger unterphosphoriger Säure versetzt. Die Lösung wird 1—2 Std erwärmt. Der Niederschlag wird mehrere Male aufgerührt und heiß durch eine Fritte filtriert. Der Niederschlag wird mit Wasser, 95%igem Äthylalkohol und Äthyläther gewaschen. Er wird 30—60 min bei 110° C getrocknet und als metallisches Wismut gewogen. Beleganalysen zeigen, daß das Verfahren bei Abwesenheit der störenden Ionen reproduzierbare Ergebnisse liefert.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1321—1322 (1958). Radiation Lab. Univ. Livermore, Calif. (USA). H. Zimmer

Die photometrische Bestimmung von Tantal, Bor, Indium und Rhenium nach vorhergehender Extraktion beschreiben N. S. Poluektov, L. I. Kononenko und R. S. Lauer[1]. *a) Tantal* läßt sich aus flußsaurer Lösung nach Reaktion mit entsprechenden Farbstoffen (z. B. Auramin, Fuchsin, Methylviolett, Rhodamin u. a.) mit Benzol, Diäthyläther und anderen Lösungsmitteln extrahieren und im Extrakt photometrisch bestimmen. Bei Verwendung von Methylviolett wird folgendes Verfahren zur Ta-Bestimmung in Erzen empfohlen: (Konzentrationsbereich 0,1—6% Tantaloxyd). 50 mg der feingemahlenen Probe werden im Platintiegel mit 5 ml Flußsäure unter Zugabe von 5—6 Tr. konz. Schwefelsäure erhitzt und im Sandbad bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 2 g Natriumpyrosulfat solange geschmolzen, bis kein Schwefeltrioxyd mehr entweicht. Der Schmelzkuchen wird mit 25 ml 4%iger Ammoniumoxalatlösung ausgelaugt und die Lösung in ein 100 ml-Becherglas übergeführt. Der Tiegel wird mehrfach mit Wasser ausgespült; die Waschwässer werden zu der Lösung gegeben, wobei das Gesamtvolumen 35—40 ml nicht überschreiten soll. Man erhitzt zum Sieden und füllt nach Erkalten zu 50 ml auf. Von dieser Lösung werden 10—20 ml 10 min zentrifugiert (Filtration erzielt, vermutlich wegen Anwesenheit von Nitrationen, zu hohe Ergebnisse). Zur Bestimmung werden vom Zentrifugat 2 bzw. 4 ml eingesetzt und gegebenenfalls mit Grundlösung auf 4 ml aufgefüllt. Hierzu gibt man 2 ml Wasser, 2 ml 1,5 n Flußsäure, 5 ml Benzol und 2 ml 0,1%iger wäßriger Methylviolettlösung und schüttelt sofort aus. Die Benzolschicht wird 10—20 sec zentrifugiert und im Photometer

unter Verwendung eines Gelbfilters (Durchlässigkeitsmaximum etwa 580 mμ) die Extinktion der Lösung bestimmt. Die Auswertung erfolgt anhand einer Eichkurve. *Grundlösung.* 4 g Natriumpyrosulfat werden geschmolzen und mit 50 ml 4%iger Ammoniumoxalatlösung ausgelaugt. Die Lösung wird mit Wasser zu 100 ml aufgefüllt. Parallelbestimmungen ergeben Abweichungen vom Mittelwert (aus 2 Bestimmungen) von weniger als 4%. — *b) Bor.* 1—2 ml der neutralen Probelösung werden im Platintiegel mit 0,5 ml 2 n Flußsäure, 0,1—0,2 ml 20%iger Natriumacetatlösung versetzt, mit Wasser auf 3 ml ergänzt und zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten überführt man die Lösung in ein Quarzreagensglas, versetzt mit 3 ml Benzol und 0,5 ml einer 0,2%igen Methylviolettlösung und extrahiert. Die bei Anwesenheit von Bor violett gefärbte Benzolschicht wird zentrifugiert und unter Verwendung eines Gelbfilters photometriert. — *c) Indium.* 10 ml der Probelösung, die 2,5 n an Bromwasserstoff ist, werden mit 1 ml einer 0,25%igen Rhodamin-C-Lösung, 0,5 ml Aceton und 2,5 ml Benzol versetzt und geschüttelt. Die Extinktion der Benzolphase wird bei 530 mμ gegen einen Blindansatz bestimmt und ist bis zu 50 μg proportional der Indiumkonzentration. Gold, Molybdän, Wolfram, Tantal(III), Tellur(IV), Selen(IV) und Mangan(II) stören, Eisen(III) wird durch Ascorbinsäure reduziert und stört dann nicht. Auch Ca, Ga, Cr^{III}, Ti, Th, Bi, Be, Pb, As^{III}, U^{IV}, V^{V}, Ni, Co, Zr stören nicht. — *d) Rhenium.* 5 ml der neutralen Lösung werden mit 5 ml Äthylacetat und 1 ml einer 0,1%igen Methylviolettlösung extrahiert. Die organische Phase wird bei 610 mμ photometriert. Es lassen sich so 1—100 μg Rhenium bestimmen. Nitrate, Bromide und Jodide stören, Molybdän wird durch Zugabe von 0,2 ml einer 40%igen Seignettesalzlösung maskiert und stört dann nicht.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 396–401 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. allgem. anorg. Chem. Akad. Wiss. Ukr., Odessa (UdSSR). H. Wunderlich

Eine rasche Trennung von Te^{IV} und Te^{VI} läßt sich nach M. Inarida[1] durch Extraktion mit TBP (Tributylphosphat) erzielen und zwar mit dem 100%igen Präparat, während in einer früheren Arbeit die Trennung mit einer 20%igen Lösung von TBP empfohlen worden ist. In 2—10 n Salzsäure wird Te^{IV} durch TBP quantitativ gelöst, während Te^{VI} in der wäßrigen Phase bleibt.

[1] Jap. Analyst **7**, 449–451 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Tokyo (Japan). G. Denk

Zur papierchromatographischen Trennung von Polonium-210, Wismut-210, Tellur-127, -129 und Selen-75 lösen C. E. Crouthamel und C. Gatrousis[1] neutronenbestrahltes Tellur in konz. Salpetersaure und Wasserstoffperoxyd, neutronenbestrahltes Wismut in konz. Salpetersäure auf. Die Lösungen werden zur Trockne eingedampft und in konz. Salzsäure wieder gelöst. Von diesen Lösungen werden Mengen, enthaltend etwa 0,3 mg Se oder Bi, auf 2,0 cm breite Streifen von Whatman 3 MM-Papier aufgetragen, bis zu einer Stunde an der Luft getrocknet und in einem Polythenzylinder nach der Aufsteigemethode 2—3 Std chromatographiert. Als Lösungsmittel geben die Verff. für verschiedene Trennungen folgende Mischungen an: *Po/Bi:* 2,0 ml Äthanol + 1,0 ml Isopropyläther + 0,5 ml konz. Salzsäure oder 16 ml n Butanol + 8,0 ml Äthyläther + 1 ml konz. Salzsäure; *Po/Bi* und *Se/Te:* 3,0 ml Äthanol + 0,5 ml konz. Salzsäure oder 15 ml tert. Butanol + 7,5 ml Isopropyläther + 1,0 konz. Salzsäure; *Te/Se/Po/Bi*: Lösung von 60 g 49%iger Fluorwasserstoffsäure je 100 ml Methyl-Äthylketon oder 49%ige Fluorwasserstoffsäure. — Während Bi, Po, Te durch Autoradiographie leicht zu erkennen sind, entdeckt man Se besser mittels γ-Scintillations-Spektrometers. Bei der Autoradiographie kann man zwischen α- und β-aktiven Nukliden unterscheiden, indem

man eine 1,0 mil-Al-Folie (etwa 0,0025 cm) zwischen Film und Papierstreifen auf der einen Seite und einen Film direkt auf die andere Seite des Papierstreifens legt. Verff. verwenden als Filmmaterial Kodak AA-Film und exponieren 10—15 Std. In der Praxis hat sich jedoch ein Geigerzähler mit dünnem Fenster zum Erkennen der Flecke besser bewährt.

[1] Talanta (London) **1**, 39—40 (1958). Nat. Lab., Lemont, Ill. (USA).

R. Fresenius

Zur chelatometrischen Titration von Molybdän und Wolfram untersuchen J. Kinnunen und B. Wennerstrand[1] die Anwendbarkeit des Indicators Xylenolorange in schwach saurer Lösung. Verff. stellen fest, daß — bei allerdings nur mäßigem Farbumschlag — eine Titration von Molybdän(VI) und Wolfram(VI) prinzipiell möglich ist. — Zu einer *Molybdatlösung* gibt man 2 ml konz. Salzsäure sowie einen Überschuß an 0,01 m ÄDTA-Lösung, erhitzt zum Sieden und stellt mit Acetatpuffer auf p_H 5—5,5 ein. Unter Eiskühlung wird mit 0,01 m Zinkacetatlösung gegen Xylenolorange bis zum Umschlag nach Rot zurücktitriert. 1 Mol ÄDTA entspricht 1 Mol Molybdän. — Eine *Wolframatlösung* wird mit überschüssiger ÄDTA Lösung und 1—4 ml konz. Salzsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag wird durch Zugabe von Ammoniumacetat gelöst, ein p_H-Wert von 5 eingestellt und in der Kälte mit 0,01 m Thallium(III)-chloridlösung bis zum Umschlag des Xylenolorange nach Rot zurücktitriert. 1 Mol ÄDTA ist 2 Molen Wolfram äquivalent. — Der Versuch, Antimon(III) in gleicher Weise wie Molybdän zu titrieren, führte zu keinem brauchbaren Ergebnis.

[1] Chemist-Analyst **47**, 38 (1958). Outokumpu Oy, Metalworks, Pori (Finnland).

H. Garschagen

Zur gravimetrischen Bestimmung von Wolfram neben Molybdän fällt A. Claeys[1] mit β-Naphthochinolin bei Gegenwart von Wasserstoffperoxyd, behandelt den Niederschlag mit Salpetersäure, fällt ihn aus Natronlauge um, wiederholt die Salpetersäureextraktion und verglüht dann zu WO_3. Die Werte werden bei einem Molverhältnis Mo:W = 1 um etwa 1% zu hoch. — *Ausführung.* Man versetzt 25 ml der Probelösung mit 10 ml konz. Salzsäure, einigen Tropfen konz. Salpetersäure, 2 ml Perhydrol und Filterbrei, erhitzt zum Sieden, fällt mit 3 ml Reagenslösung (2 g β-Naphthochinolin + 10 ml 14 n Salpetersäure in 100 ml) und läßt einige Zeit warm stehen. Die überstehende Flüssigkeit gießt man durch ein Papierfilter, behandelt Filter und Niederschlag mit 15 ml Wasser, 6 ml 14 n Salpetersäure, 2 ml Perhydrol und 3 ml Reagenslösung, filtriert nach dem Erhitzen und löst den Niederschlag mit 30 ml 5%iger Natronlauge. Man erwärmt auf dem Wasserbad, verdünnt mit 30 ml warmem Wasser, filtriert, wäscht mit 0,1%iger Natronlauge, engt das Filtrat auf 50 ml ein, gibt 3 ml Perhydrol hinzu, versetzt die Lösung bei Siedetemperatur mit 20 ml konz. Salzsäure, 1 ml 14 n Salpetersäure und 8 ml Reagenslösung und läßt wieder einige Zeit auf dem Wasserbad stehen. Die überstehende Flüssigkeit gießt man durch ein Papierfilter, behandelt Niederschlag und Filter wieder mit 15 ml Wasser, 6 ml 14 n Salpetersäure, 2 ml Perhydrol und 3 ml Reagenslösung, erhitzt zum Sieden, filtriert, wäscht mit einer Mischung aus 5 ml Reagenslösung und 95 ml 0,2 n Salpetersäure, trocknet und glüht bei 850° C.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 114—118 (1958). Univ. Gent (Belgien).

G. Denk

Ein argentometrisches Verfahren zur Mikrobestimmung von Fluorid beschreiben L. Erdey, L. Mázor und M. Pápay[1]. Das Fluorid wird als Bleichlorofluorid gefällt, der Niederschlag mit ÄDTA-Lösung aufgelöst und der Chloridgehalt mit Silbernitrat und Variaminblau als Indicator maßanalytisch bestimmt. —

Ausführung. Die zu prüfende Lösung wird mit verd. Salpetersäure auf p_H 4—4,5 eingestellt und mit 10 ml gesätt. Bleichloridlösung versetzt. Die Lösung wird aufgekocht und 2 Std stehen gelassen. Die Mutterlauge wird mit einem Filterstäbchen G 4 abgesaugt und der Niederschlag 3mal mit je 2 ml gesätt. Bleichlorofluoridlösung und 2mal mit je 2 ml Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird vollständig in 0,1 m ÄDTA-Lösung gelöst, die Lösung wird mit verd. Essigsäure (1 + 10) neutralisiert und mit 10 ml Pufferlösung (925 ml 0,2 m Essigsäure + 75 ml 0,2 m Na-Acetatlösung) auf p_H 3,6 eingestellt. Je nach der Fluormenge wird mit 0,002—0,1 n Silbernitratlösung unter Zusatz von 5 Tr. 0,1%iger Variaminblauacetatlösung titriert, bis die milchig trübe Lösung eine beständige schwach blaue Farbe angenommen hat. Im Bereich von 0,3—14 mg Fluor liefert das Verfahren, das nach Verbrennung der organischen Substanz[2] auch auf organische Verbindungen erweitert werden kann, reproduzierbare Ergebnisse (Maximalabweichung etwa $\pm$ 3%). Unter den gewählten Arbeitsbedingungen ist die Zusammensetzung des Niederschlages stöchiometrisch. — *Darstellung des Variaminblauacetates.* 0,2 g 4′-Amino-4′-methoxydiphenylaminhydrochlorid, werden mit wenig Wasser verrieben und mit einigen Tropfen 0,1 n Ascorbinsäurelösung bis zur Entfärbung reduziert. Die Base wird durch Zusatz von 5 ml 1 n Natronlauge gefällt und mit 20—25 ml Benzol extrahiert. Nach dem Ablassen der wäßrigen Phase, wird die Base mit 20 ml 20%iger Essigsäure dem Benzol entzogen. Die essigsaure Indicatorlösung ist etwa 2 Wochen haltbar.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 482—487. Techn. Univ. Budapest. — [2] Mázor, L.: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 113; vgl. diese Z. **158**, 440 (1957).

H. Zimmer

Coulometrische Bromatbestimmung. G. M. Arcand[1] hat in Anlehnung an die coulometrische Bromidbestimmung mit Cu^I nach R. P. Buck und E. H. Swift[2] eine *coulometrische Bromatbestimmung* ausgearbeitet. In der früher beschriebenen Anordnung[3] zur Ammoniakbestimmung gelingt es, 18—240 μg Bromat auf $\pm$ 0,3 μg genau zu bestimmen, wenn das durch Reaktion mit Bromid in saurer Lösung gebildete Brom mit elektrolytisch erzeugtem Cu^I titriert wird. Die Endpunktsanzeige erfolgt amperometrisch an Platinelektroden bei 150 mV. Notwendig ist eine sorgfältige Vorbehandlung der Elektroden zur Sicherstellung eines konstanten Grundstroms, um welchen stets korrigiert werden muß. Notwendig ist außerdem, daß die Empfindlichkeit der Elektroden reproduziert wird, daß also bei hohen Genauigkeitsansprüchen sogar vor *und* nach der Titration die Korrektur aus der Strom-Zeit-Kurve bestimmt wird, die für die Bestimmung des Äquivalenzpunktes maßgebend ist. Gearbeitet wird in Grundlösung aus 10 ml 5 n Natriumbromidlösung, 1 ml 1 n Kupfersulfatlösung, 5 ml 3 n Überchlorsäure und 25 ml Wasser. Elektrolysiert wird mit einem Umsatz von 10^{-7} val/sec, bei sehr geringen Mengen Bromat mit nur $4 \cdot 10^{-8}$ val/sec. Weitere Einzelheiten zur Methode können dem Original entnommen werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 267—271 (1958). Inst. Technol. Pasadena, Calif. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **24**, 499 (1952); vgl. diese Z. **137**, 371 (1952/53). — [3] Arcand, G. M., u. E. H. Swift: Analyt. Chemistry **28**, 440 (1956); vgl. diese Z. **154**, 282 (1957).

K. Cruse

Jodid und Chlorid lassen sich in geringen Mengen nebeneinander amperometrisch bestimmen, wenn nach M. M. Nijland und P. J. H. Eggels[1] an der rotierenden (800 U/min) stets frisch versilberten Platindrahtelektrode in 0,004 n Kaliumnitratlösung mit 0,01% Gelatine bei 4° C und gegen die gesätt. Kalomelelektrode (Agarbrücke mit gesätt. Kaliumnitratlösung) direkt, also ohne Anlegen einer

Spannung, gemessen wird. Lösungen, die 200—800 μg Jodid und das 0,25—20fache an Chlorid je 100 ml enthalten, lassen sich dann mit 0,01—0,001 n Silbernitratlösung auf mindestens $\pm$ 5% genau analysieren, da während der Fällung des Jodids der anodische Stromfluß bis zum Äquivalenzpunkt abnimmt und während der Chloridfällung dann konstant bleibt bis bei Überschuß von Silbernitrat ein kathodischer Stromfluß einsetzt. Verwendet wird die Anordnung nach LAITINEN[2]; die Platinelektrode wird nach jedem Versuch in 50%iger Salpetersäure gereinigt und — gegen die Kalomelelektrode geschaltet — in 10^{-4} n Silbernitratlösung (mit 4 Tr. Salpetersäure je 100 ml) 3 min versilbert.

[1] Chem. Weekbl. **54**, 289—291 (1958) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Reichsuniversität Utrecht, Niederlande. — [2] LAITINEN, H. A., W. P. JENNINGS u. T. D. PARKS: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 355 (1946); vgl. diese Z. **128**, 318 (1948).
K. CRUSE

Die amperometrische Titration von Mangan(II) mit Natriumhexacyanoferrat(II) führen I. L. TEODOROVIČ und M. K. ABRAMOV[1] mit Hilfe einer rotierenden Platinelektrode durch (l $\approx$ 4 mm, $\varnothing \approx$ 0,5 mm, 700—900 U/min). Bei einer angelegten Spannung von —0,4 V (gegen gesätt. Kalomelelektrode) wird mit 0,01 molarer Natriumhexacyanoferrat(II)-lösung titriert. Vorgelegt werden 30 ml der Probelösung, die 10 ml Äthanol, 0,8 ml 1 m Glykokollösung und 0,5 ml 2 n Natriumchloridlösung enthalten. Die Analysenfehler betragen bei der Bestimmung von 0,2 mg Mn etwa 3,3%, bei der Bestimmung von 1,1—4,6 mg Mn 0,7%. Mit verdünnterer $Na_4Fe(CN)_6$-Lösung kann man noch 0,03—0,05 mg Mn erfassen. Cr^{3+}, Al^{3+}, Sb^{3+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+} stören nicht. $K_4Fe(CN)_6$-Lösung ist als Maßlösung wenig geeignet, da beträchtliche Mengen Kaliumionen vom Niederschlag aufgenommen werden.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 406—407 (1958) [Russisch]. Pharm. Inst. Taschkent (UdSSR).
H. WUNDERLICH

Spektralphotometrische Kennziffern (Molarextinktion und die Wellenlänge des Maximums) von Eisen(II)-komplexen mit 2,2'-Dipyridyl und dessen 4,4'-disubstituierten Derivaten in Eisessig und Wasser werden von W. M. BANICK jr. und G. F. SMITH[1] bestimmt. Untersucht werden *2,2'-Dipyridyl* [ε = 8930 (8710), λ = 520 (522)], das *4,4'-Dimethylderivat* [ε = 9620 (9340), λ = 527 (528)], *4,4'-Diäthyl-* [ε = 10090 (9880), λ = 528 (529)], *4,4'-Dibrom-* [ε = 8910 (5550), λ = 535 (534)], *4,4'-Dichlor-* [ε = 8250 (8300), λ = 534 (532)], *4,4'-Dimethoxy-* [ε = 7340 (6680), λ = 538 (525)], *4,4'-Diäthoxy-* [ε = 7580 (7660), λ = 538 (525)], *4,4'-Diphenoxy-* [ε = 8310 (8060), λ = 541 (540)], *4,4'-Diformyläthylester-* [ε = 16440 (14150), λ = 544 (541)], *4,4'-Dicarbamid-* [ε = 16110 (14940), λ = 543 (540)], *4,4'-Dicarboxyl-* [ε = 8210 (14760), λ = 543 (540)] und das *4,4'-Diphenyl-Derivat* [ε = 20800 (21280), λ = 547 (552)]. Die in ( ) angegebenen Werte beziehen sich auf die wäßrige Lösung. Für eine analytische Auswertung der Spektren ergibt sich, daß im allgemeinen der Einfluß der Substituenten sowohl für die Molarextinktion als auch für die Wellenlänge von erheblich größerem Einfluß ist als der des Lösungsmittels.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 304—306 (1958). Univ. Urbana, Ill. (USA).
H. SPECKER

Für den colorimetrischen Nachweis und die Bestimmung von 2- und 3wertigem Eisen verwenden G. GOPALA RAO und V. NARAYANA RAO[1] Kakothelin (ein Brucinderivat) als Reagens. Eisen(II) reduziert Kakothelin in saurer Lösung bei Gegenwart von Oxalat (oder anderen Komplexbildnern für 3wertiges Eisen) zu

einer intensiv rosa gefärbten Verbindung mit dem Absorptionsmaximum bei 530 mμ. Die Reaktion soll im Vakuum ausgeführt werden. — *Arbeitsweise.* Zur quantitativen Bestimmung von Eisen(II) werden in ein Thunbergrohr (Abb. 1) ein Gemisch aus 10 ml Pufferlösung (p_H 3,95), 0,5 ml 0,08%ige Kakothelinlösung und 2 ml 0,1 m Natriumoxalatlösung sowie die zu untersuchende Probelösung (2,5 ml) getrennt eingebracht. Man evakuiert etwa 10 min, verschließt dann das Rohr durch Drehung des Hohlstopfens, mischt die Probelösung sorgfältig mit dem Reagensgemisch und mißt die Extinktion der erhaltenen Farblösung (unter Aufrechterhaltung des Vakuums) in einem photoelektrischen Colorimeter bei 530 mμ (Gelbgrünfilter). Das Instrument wird vorher mit einer Blindlösung auf 100% Durchlässigkeit eingestellt. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Im Bereich von 20—80 μg Eisen/15 ml Endlösung folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. — Die colorimetrische Bestimmung von Eisen(III) wird in der gleichen Weise durchgeführt, nachdem das Eisen bei Gegenwart von Oxalat durch Belichtung[2] (Sonnenbestrahlung) zu seiner 2-wertigen Form reduziert worden ist. Man bringt die Probelösung (2,5 ml) gemeinsam mit 10 ml Pufferlösung (p_H 3,61) und 2, 0 ml 0,1 m Natriumoxalatlösung jedoch getrennt von der 0,08%igen Kakothelinlösung (0,5 ml) in das Thunbergrohr ein, evakuiert, belichtet entweder 30 min mit einer Quecksilberdampflampe (125 Watt) oder je nach Strahlungsintensität 5—15 min mit Sonnenlicht, mischt sorgfältig und setzt die Analyse wie oben angegeben fort. — Der *Nachweis von Eisen(II)* wird in natriumacetat-salzsäure-gepuffertem Reaktionsmedium (p_H 3,0 bis 3,95) durchgeführt. Man mischt 5,0 ml Pufferlösung (p_H 3,61) mit 0,15 ml 0,025—0,05%iger Kakothelinlösung und 2,0 ml 0,1 m Natriumoxalatlösung und gibt 0,25 ml der Testlösung zu. Bei Gegenwart von Eisen(II) ist eine mehr oder weniger intensive Rosafärbung zu beobachten. Es lassen sich noch 14 μg Fe^{2+} (auch bei Gegenwart von bis zu 250 μg Fe^{3+}) in 7,5 ml Endlösung mit Sicherheit nachweisen. Ti^{III}, Sn^{II}, U^{III}, U^{IV}, V^{III}, Re^{III}, Eu^{II} sowie Sulfit, Sulfid und Thiosulfat stören die Farbreaktion.

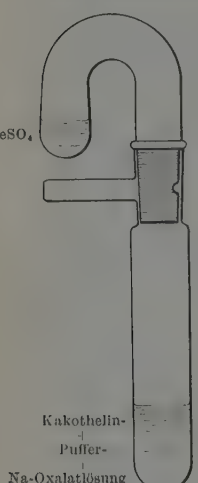


Abb. 1. Thunbergrohr zur colorimetrischen Eisenbestimmung nach Gopala Rao und Narayana Rao

[1] Talanta (London) **1**, 169—176 (1958). Andhra Univ., Waltair (Indien). — [2] Rao, G. Gopala, u. V. Madhusudana Rao: Proc. Nat. Inst. Sci. India **12**, 217 (1946). K. Machner

Zur chromatographischen Trennung von Eisen(III) und Kobalt(II) verwenden I. A. Koršunov, A. I. Subbotina und V. I. Gnezdov[1] Austauschersäulen, die mit dem Kationenaustauscher KU 2 gefüllt sind, dessen Aufnahmevermögen etwa 6 Milliäquivalente Fe^{III}/g beträgt. 2 g des Austauschers werden etwa 12 cm hoch in die Säule eingefüllt, mit der salzsauren Lösung der beiden Ionen beschickt (p_H 1,5, 1 ml/min cm²). Eisen wird dann mit 0,05 m Oxalsäurelösung eluiert (1—1,5 ml/min cm²). Kobalt wird darauf mit 40—50 ml 2 n Salzsäure ausgewaschen (2 ml/min. cm²). Aus den Komplexbildungskonstanten der Oxalatkomplexe der beiden Ionen ($K_{Fe} = 6{,}3 \cdot 10^{-21}$; $K_{Co} = 1{,}9 \cdot 10^{-7}$) ergibt sich, daß unter diesen Bedingungen eine vollständige Trennung der beiden Ionen möglich ist. Dies läßt sich durch Versuche mit radioaktiven Substanzen beweisen. Mit Hilfe dieses Kationenaustauschers ist es möglich, oxalsäurefreie Lösungen des Eisenoxalat-

komplexes herzustellen, wenn mit einem 10—20%igem Unterschuß von Oxalsäure eluiert wird.

[1] Ž. neorg. Chim. **3**, 2128—2130 (1958) [Russisch]. Chem. Inst., Univ. Gorki (UdSSR). H. WUNDERLICH

Zur photometrischen Bestimmung von Kobalt, Nickel, Palladium, Silber und Ruthenium verwenden J. XAVIER und P. RÂY[1] *Rubeanwasserstoff* als Farbreagens. Die Farbreaktion wird entweder in alkoholischer Pyridinlösung (Kobalt, Nickel, Palladium), in wäßriger Lösung (Silber) oder in salzsaurer Äthanollösung (Ruthenium) durchgeführt. — *Arbeitsweise. Kobaltbestimmung.* Die neutrale oder schwach saure Probelösung wird in einem 25 ml-Meßkolben mit 2—3 ml frisch dest. Pyridin und 1 ml einer 0,1%igen Lösung von Rubeanwasserstoff in 95%igem Äthylalkohol versetzt (die Reagenslösung ist einige Tage haltbar). Man verdünnt mit 95%igem Äthanol auf etwa 20 ml, stellt die Lösung auf p_H 6,5—7,2 ein, füllt mit Alkohol zur Marke auf und mißt die Extinktion der erhaltenen orangegelben Farblösung bei 400 mμ. Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. Zur Kobaltbestimmung bei *Gegenwart von Nickel, Kupfer, Silber oder Eisen(III)* muß das Verfahren modifiziert werden. Nickel wird mit Kaliumcyanid maskiert. Man gibt zu der Farblösung, die auf den gewünschten p_H-Wert eingestellt worden ist, 1 ml 1%ige KCN-Lösung und 5 ml Wasser, füllt mit Äthanol zur Marke auf und photometriert innerhalb 30 min gegen die Blindlösung. Bei Gegenwart von Kupfer und Silber wird die Testlösung zunächst mit 5 ml einer nahezu gesätt. Thioharnstofflösung (7—8 g Thioharnstoff/100 ml Lösung), danach mit 3 ml Wasser, 2 ml Pyridin und 1 ml der 0,1%igen Reagenslösung versetzt, auf p_H 6,5—7,2 eingestellt, nach Zugabe von 1 ml 1%iger KCN-Lösung mit Äthanol zur Marke aufgefüllt und bei 400 mμ gegen eine Blindlösung photometriert. Ist Eisen(III) zugegen, wird die Probelösung nacheinander mit 1 ml 0,5%iger Natriumfluoridlösung, 2 ml Pyridin und 1 ml Reagenslösung versetzt, auf den gewünschten p_H-Wert eingestellt, mit 5 ml Wasser und 95%igem Äthanol auf 25 ml verdünnt und unverzüglich photometriert. Bei der Bestimmung von 2 ppm Kobalt (50 μg Co/25 ml Endlösung) dürfen folgende Fremdionen zugegen sein: 100 ppm Acetat, jeweils 50 ppm Tartrat, Citrat, Oxalat, Phosphat oder Fluorid, 500 ppm MoO_4^{2-} oder WO_4^{2-}, 150 ppm VO_3^-, 300 ppm Mn^{2+}, 12 ppm Ni^{2+} (bei Gegenwart von KCN), jeweils 4 ppm Ag^+ und Cu^{2+} bzw. 20 ppm Ag^+ oder 8 ppm Cu^{2+} (bei Gegenwart von Thioharnstoff) oder 4 ppm Fe^{3+} (bei Gegenwart von Fluorid). Bi^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Hg^{2+}, Sn^{2+}, Pt^{4+}, Pd^{2+} und Au^{3+} stören selbst in sehr kleinen Mengen und müssen vorher abgetrennt werden. — *Nickelbestimmung.* Die neutrale oder schwach saure Probelösung wird mit 15—20 ml Pyridin und 1 ml der 0,1%igen alkoholischen Reagenslösung versetzt, auf p_H 9,8—10,5 eingestellt, mit 95%igem Äthanol auf 25 ml verdünnt und innerhalb 30 min bei 530 mμ gegen Wasser photometriert. Bei Gegenwart von Kupfer (bis zu 12 ppm) und Silber (bis zu 20 ppm) gibt man zu der Probelösung zunächst 3—5 ml gesätt. Thioharnstofflösung, versetzt dann mit 15—20 ml Pyridin und 1 ml der Reagenslösung, stellt auf den gewünschten p_H-Wert ein, verdünnt mit Wasser auf 25 ml und mißt die Extinktion der rosafarbenen Lösung innerhalb 15 min bei 530 mμ. Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. — *Palladiumbestimmung.* Man versetzt die saure Probelösung mit 5 ml Pyridin und 1 ml der 0,1%igen Reagenslösung, stellt die Lösung auf p_H 4,2—7,0 ein, verdünnt mit Alkohol auf 25 ml und mißt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 410 mμ. Zum Vergleich dient eine Blindlösung. Bei Gegenwart störender Elemente (siehe weiter unten) muß die komplexe Palladiumverbindung unter geeigneten Reaktionsbedingungen mit Isoamylalkohol extrahiert werden. Man versetzt die Probelösung in einem 50 ml-Scheidetrichter mit 1—5 ml 1%iger

wäßriger ÄDTA-Lösung (als Reagens wird das Dinatriumsalz verwendet) und 3 ml Pyridin, stellt auf $p_H \sim 5-7$ ein, gibt 0,1%ige alkoholische Reagenslösung zu (das Volumen soll jetzt etwa 15—20 ml betragen; falls eine Fällung zu beobachten ist, muß entweder noch mehr Pyridin oder ÄDTA-Lösung hinzugefügt oder der p_H-Wert genauer eingestellt werden) und schüttelt das Reaktionsgemisch zur Extraktion der komplexen Palladiumverbindung mit 5 ml Isoamylalkohol. Die Extraktion wird noch 2—3mal mit jeweils 5 ml Alkohol wiederholt. Man filtriert die vereinigten Alkoholextrakte durch ein Papierfilter (Whatman Nr. 1) in einen 25 ml-Meßkolben, füllt mit Isoamylalkohol zur Marke auf und photometriert die erhaltene Farblösung bei 410 mμ gegen eine Blindlösung. Nach dem Extraktionsverfahren dürfen bei der Bestimmung von 50 μg Palladium/25 ml Endlösung bis zu 30 mg Co^{II} und Mo^{VI}, 3 mg Cu^{II}, 4 mg Fe^{II}, 5 mg Ni^{II}, 10 mg Fe^{III}, Cr^{III}, Cd^{II}, Hg^{II} und Sn^{II}, 15 mg V^{V}, Pb^{II} und Zn^{II} und 20 mg W^{VI} in der Probelösung zugegen sein. — *Silberbestimmung.* Die salpetersaure Probelösung wird mit 1 ml 0,1%iger alkoholischer Reagenslösung und 10 ml Essigsäure-Natriumacetatpuffer (p_H 4,2—4,3) versetzt, mit dest. Wasser auf 25 ml verdünnt und innerhalb 30 min nach Zugabe der Reagenslösung bei 390 mμ gegen eine Blindlösung photometriert. — Zur *Rutheniumbestimmung* ist das von G. H. Ayres und F. Young[2] angegebene Verfahren modifiziert worden. Ein aliquoter Teil der Probelösung mit nicht mehr als 100 μg Ruthenium wird in einem 25 ml-Meßkolben mit 2—5 ml einer Lösung aus gleichen Teilen 12 n Salzsäure und 95%igem Äthylalkohol und mit 1 ml einer 0,2%igen Lösung von Rubeanwasserstoff in Essigsäure versetzt. Man erwärmt das Reaktionsgemisch etwa 30 min auf einem Wasserbad, kühlt ab, füllt mit einem Gemisch aus 95%igem Äthanol und 6 n Salzsäure (1 : 1) zur Marke auf und mißt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 670 mμ. Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. — In den nachstehend genannten Konzentrationsbereichen (μg/25 ml Endlösung) folgen die Eichkurven dem Beerschen Gesetz: Kobalt 0—100, Nickel 25—150, Palladium 0—250, Silber 75—500, Ruthenium 0—100.

[1] J. Indian chem. Soc. **35**, 432—444 (1958). Indian Assoc. Cultiv. Sci., Calcutta (Indien). — [2] Analyt. Chemistry **22**, 1281 (1950); vgl. diese Z. **133**, 450 (1951).

K. Machner

Platinmetalle. *Kritische Betrachtungen über die gravimetrischen Verfahren zur Bestimmung der Platinmetalle* stellt F. E. Beamish[1] an. An Hand von 131 Literaturzitaten, in denen die gesamte Literatur bis Juni 1957 berücksichtigt worden ist, werden alle bisher bekannten gravimetrischen Verfahren und ihre Fehlerquellen eingehend diskutiert. Isolierungs- und Anreicherungsverfahren aus natürlichen Quellen werden nicht berücksichtigt. — Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen.

[1] Talanta (London) **1**, 3—29 (1958). Univ. Toronto, Ont. (Canada).

H. Zimmer

Eine sehr empfindliche spektrophotometrische Bestimmung des Rhodiums läßt sich nach S. S. Berman und R. Ironside[1] auf die Reaktion mit Zinn(II)-bromid in bromwasserstoffsaurer Lösung gründen. Die entstehende gelbe Verbindung ist mindestens 3 Std beständig. Die Farbintensität wird zwar durch die Menge an Reagens und an Bromwasserstoffsäure beeinflußt, jedoch können diese Faktoren durch Perchlorsäure weitgehend ausgeschaltet werden. Auch das Abrauchen mit Schwefelsäure verändert die Lichtabsorption; diese Erscheinung wird durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure beseitigt. Bei einem Gehalt von 0,4—4 ppm Rh betragen die Fehler etwa 0,2%. Da die anderen Platinmetalle stören, muß das Rhodium

abgetrennt werden. Lediglich Iridium kann in äquivalenten Mengen vorliegen, ohne daß große Abweichungen auftreten. — *Ausführung.* Man verdünnt die Probelösung in einem 25 ml-Meßkolben auf 5 ml, fügt 10 ml 70%ige Perchlorsäure und 2 ml $SnBr_2$-Lösung (20%ige Lösung von SnO in überschüssiger 40%iger Bromwasserstoffsäure) hinzu, füllt zur Marke auf und mißt nach 20 min die Extinktion bei 427 mμ in einer 1 cm-Zelle gegen eine Vergleichslösung der Reagentien. — Ist die Probe vorher mit Schwefelsäure abgeraucht worden, so versetzt man die kalte Lösung mit 5 ml Wasser und 0,5 ml konz. Bromwasserstoffsäure, kocht mindestens 5 min, fügt nach dem Abkühlen 8 ml Perchlorsäure und 1 ml Reagenslösung hinzu, verdünnt auf 25 ml und mißt die Absorption nach 8 min gegen eine Vergleichslösung aus den Reagentien, die die gleiche Menge Schwefelsäure enthält wie die Probelösung.

[1] Canad. J. Chem. **36**, 1151—1155 (1958). Nat. Res. Council, Ottawa (Canada).
G. Denk

Die Trennung von Rhodium und Iridium von Eisen, Nickel und Kupfer durch Ionenaustausch haben A. G. Marks und F. E. Beamish[1] als Modellversuch für die Aufarbeitung von dokimastischen Proben von Erzen beschrieben. Die unedlen Metalle werden an Dowex 50X8 in H-Form gebunden, während die Edelmetalle in den Durchlauf gehen und dort getrennt und bestimmt werden können. Eine Säule wird mit 700 g Austauscher in einer Höhe von 70 cm und mit einem Durchmesser von 4 cm gefüllt, darin können 24 g Kationen gebunden werden. 1,5 l Lösung mit etwa 20 g Eisen als Eisen(III)-chlorid, 2,5 g Nickel und 1 g Kupfer als Chloride sowie einigen mg oder μg Rhodium und Iridium und dem p_H-Wert 1,5 werden mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 25 ml/min durchlaufen gelassen. Nach dem Auswaschen mit 1,5 l Wasser in 3 Anteilen wird der Durchlauf in einem 4 l-Becherglas auf ein sehr kleines Volumen eingedampft. Nach Überführung in ein 50 ml-Becherglas und Zusatz von etwas Natriumchlorid wird bis zur Trockene eingedampft. Man löst in 30 ml Wasser, fügt 5 ml 2%ige Natriumchloridlösung hinzu, stellt wieder auf p_H 1,5 ein und läßt diese Lösung noch einmal durch eine kleine Säule mit demselben Austauscher (4 × 1 cm) mit 1 Tr./sec laufen, um Spuren von zuerst durchgelaufenen Kationen zu entfernen. Die Säule wird mit 100 ml Wasser nachgewaschen. Zur Entfernung von organischen Stoffen, die aus dem Austauscher stammen, wird die Lösung unter Zusatz von 3 Tr. konz. Salpetersäure und 2 Tr. 30%igem Wasserstoffperoxyd eingedampft, und diese Prozedur wird dreimal wiederholt. Zum Schluß dampft man noch mit konz. Salzsäure ab. Beim Eindampfen muß immer Natriumchlorid vorhanden sein. Die Trennung des Rhodiums und Iridiums erfolgt durch Anionenaustausch nach dem Verfahren von S. S. Berman und W. A. E. McBryde[2]. Die Bestimmung der beiden Metalle geschieht nach bekannten spektralphotometrischen Verfahren[3].

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1464—1466 (1958). Univ. Toronto (Canada). — [2] Canad. J. Chem. **36**, 835 (1958); vgl. diese Z. **167**, 60 (1959). — [3] Currah, J. E., W. A. E. McBryde, A. J. Cruickshank u. F. E. Beamish: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 120 (1946). — Maynes, A. D., u. W. A. E. McBryde: Analyst **79**, 230 (1954); vgl. diese Z. **145**, 303 (1955). — Barefoot, R. R., W. J. McDonnell u. F. E. Beamish: Analyt. Chemistry **23**, 514 (1951); vgl. diese Z. **136**, 216 (1952). — Berman, S. S., u. W. A. E. McBryde: Analyst **81**, 566 (1956); vgl. diese Z. **157**, 282 (1957).
R. Klement

In frischen Lösungen von Rhodium(III)-hydroxyd in Salzsäure, Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure hat M. Lederer[1] durch Papierelektrophorese und Chromatographie auf Ionenaustauscherpapier (Dowex 50) die Existenz eines intermediären,

instabilen Kationentyps nachgewiesen. Dieser disproportioniert beim Altern der Lösungen je nach den Reaktionsbedingungen in verschiedener Weise. In gealterten salzsauren und bromwasserstoffsauren Lösungen finden sich kationische, neutrale und anionische Rhodium(III)-komplexe. In salpetersauren Lösungen entsteht in der Hauptsache ein zweifach positiv geladenes Kation, vermutlich $(Rh(H_2O)_5NO_3)^{2+}$, daneben kleine Mengen eines anderen Kationentyps. In schwefelsauren Lösungen von Rhodium(III)-hydroxyd tritt das instabile, intermediäre Kation nicht auf. In diesen Lösungen bildet das Rhodium neben einem kleinen kationischen Anteil überwiegend einen anionischen Komplex, der nach Ausweis von Aktivitätsmessungen an Elektropherogrammen mit aktiven ^{35}S Sulfatgruppen enthält. — Wegen der uneinheitlichen Reaktionsweise sind solche mineralsauren Auflösungen von Rhodium(III)-hydroxyd zur elektrophoretischen und austauschchromatographischen Trennung ungeeignet. In Papierchromatogrammen mit Butanol-3 n Salzsäure laufen aber alle entstehenden Rh-Komplexe mit kleinen R_f-Werten, so daß sie von den schnell laufenden Komplexen des Pt^{IV} und des Pd^{II} getrennt werden können.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 279—284 (1958). Inst. Radium, Paris (Frankreich). H. Hartkamp

---

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Eine spektralphotometrische Bestimmungsmethode von Calcium in Zuckersäften beschreiben N. A. Ramaiah, Vishnu und R. K. Chaturvedi[1]. Calcium wird photometrisch mit ÄDTA unter Anwendung von ammoniakalischer Kupfersulfatlösung zur Endpunktserkennung titriert[2]. Kupfer wird erst nach dem Calcium gebunden. Man erkennt den Endpunkt an der Abnahme der optischen Dichte. — *Ausführung.* Die zu prüfende Lösung wird durch Zusatz von trockenem Bleiacetat geklärt und filtriert. Das überschüssige Bleiacetat wird durch Zugabe von Kaliumhexacyanoferrat(II) gefällt. Nach der Filtration werden zum Filtrat 1—2 Tr. konz. Salpetersäure zugegeben. Nach dem Zusatz ammoniakalischer Kupfersulfatlösung wird photometrisch bei 630 mμ mit ÄDTA-Lösung titriert. Die optische Dichte wird graphisch gegen den ÄDTA-Verbrauch aufgetragen. Nach vollständiger Bindung des Calciums fällt die optische Dichte sehr schnell ab. Vergleiche mit der Oxalatmethode zeigen, daß der mittlere Fehler $\pm$ 0,5% nicht übersteigt. Die Analysendauer beträgt nur 30—40 min.

[1] Current Sci. **27**, 246—247 (1958). Nat. Sugar Inst., Kanpur (Indien). — [2] Ramaiah, N. A., u. Vishnu: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 569 (1957); vgl. diese Z. **161**, 437 (1958). H. Zimmer

Die papierchromatographische Untersuchung der Zucker in Malzextrakt haben J. Büchi und R. Gräub[1] studiert. Sie bedienen sich dabei der absteigenden Methode bei längerer Laufzeit (70 Std) mit n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) als Fließmittel. Die zu erwartenden Zucker werden zum Vergleich aufgetragen. Zum Sichtbarmachen verwenden sie 2% Anilin, 0,2 m Oxalsäure, 0,5%ige Benzidinlösung in Eisessig-Alkohol und β-Naphthol-Schwefelsäure (0,3 g β-Naphthol in 100 ml Weingeist + 0,3 ml konz. Schwefelsäure). — Zur quantitativen Bestimmung wird mit dem gleichen Fließmittel auf Whatman-Papier Nr. 1 (19×46 cm) gearbeitet. Die zu untersuchende Lösung wird an 10 Punkten nebeneinander bei einer Gesamtmenge je Bogen von 0,1—0,3 ml aufgetragen. Zur Lokalisierung der

einzelnen Zucker wird auf jeder Seite ein Streifen ausgeschnitten und mit Anilinoxalat besprüht. Dann werden auf dem Bogen die den einzelnen Zuckern entsprechenden Querstreifen ausgeschnitten und in Reagensgläsern mit etwa 5 ml Wasser von 70°—80° C eluiert, die Eluate werden je nach Menge der Zucker auf 5, 10 oder 20 ml aufgefüllt. Die Bestimmung erfolgt colorimetrisch nach der Methode von M. Somogyi[2] und N. Nelson[3]. Es wurden *Fructose, Glucose, Saccharose, Maltose, Maltotriose* und *Maltotetraose* bestimmt, wobei die beiden letzten Zucker mangels Testsubstanzen aus den Glucose- und Maltose-Eichkurven errechnet wurden.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **33**, 547—558 (1958). ETH Zürich u. Dr. Wander A.G., Bern (Schweiz). — [2] J. biol. Chemistry **160**, 61 (1945). — [3] J. biol. Chemistry **153**, 375 (1944). L. Acker

Bestimmung des Eigehalts in Teigwaren. An Modellversuchen erprobt R. Alliot[1] die von H. Hadorn und R. Jungkunz[2] veröffentlichten Methoden zur Teigwarenuntersuchung. Die Methoden und Berechnungsweisen sind ausführlich angegeben. Auf Grund der Versuche wird die Bestimmung der *löslichen Proteine* als am genauesten gefunden. Es folgen dann die *Cholesterinbestimmung* und die Ermittlung der *gesamten Lipoide*. Sind die Teigwaren aber mit Trockeneigelb bereitet, so versagt die Bestimmung der löslichen Proteine. Verf. schlägt vor, zur Ermittlung des wahren Eigehaltes alle 3 Bestimmungen durchzuführen.

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **51**, 151—157 (1958). — [2] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **43**, 1 (1952); vgl. diese Z. **138**, 301 (1953). B. Rossmann

Die Zusammensetzung des Weinhefeöls konnte J. Schneyder[1] durch gaschromatographische Untersuchungen aufklären. Verf. verwendete einen Gaschromatographen der Fa. Griffin & George Ltd. London, Typ MK II A. Als stationäre Phase diente 30% Silicon E 301 auf Celite 545 in 180 cm langen Säulen mit 6,35 mm Durchmesser. Die Proben wurden mit einer Injektionsspritze durch eine Gummimembran in die Kolonne injiziert. Als Trägergas benutzte Verf. Reinststickstoff (99,8—99,95%) mit einem Eingangsdruck von 654 mm Hg und einem Austrittsdruck von 34 mm Hg. Die Trennung wurde bei 200—240° C durchgeführt. Durch Vergleich mit Modellmischungen konnten etwa *50% Äthylcaprinat, 20% Äthyllaurat, 10% Äthylcaprylat, 3% Äthylmyristat, 3% Äthylpalmitat* und *1% Äthylstearat* neben etwas Wasser und Äthylalkohol nachgewiesen werden.

[1] Rebe u. Wein, Ser. A 8, 186—192 (1958). Landwirtschaftl.-chem. Bundesversuchsanstalt, Wien. Margot Zimmermann

Die Papierelektrophorese von Eierproteinen wird von D. Hellhammer und O. Högl[1] in einer sehr ausführlichen Arbeit behandelt. Nach Erörterung der Beziehungen zwischen der freien und Papierelektrophorese sowie der vielseitigen Einflüsse auf die Trennwirkung, nach eingehender Diskussion der Chemie der Eierproteine werden folgende *günstigsten Arbeitsbedingungen* für eine Auftrennung in vier Proteinfraktionen angegeben: 5—10 ml sorgfältig vom Eigelb getrenntes Eiklar werden langsam und unter vorsichtigem Rühren in das 4fache Volumen 10%iger Natriumchloridlösung gegossen. Nach 15 min wird auf das 5fache verdünnt, dann 15 min bei 3500 U/min zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird filtriert und mit etwas Thymol versetzt. Einem Papierstreifen für das Elphor-Gerät H wird nach Anfeuchten mit Pufferlösung (Veronal-Acetat-Lösung, p_H = 8,6, Ionenstärke 0,065) 9,2 cm vom kathodischen Streifenende entfernt die Lösung aufgegeben (0,01 ml), dann in üblicher Weise 8 Std mit 210 V elektrolysiert. Der Streifen wird horizontal 15 min bei 80° C getrocknet, dann 10 min mit an Amidoschwarz gesätt. Methanol mit 10% Essigsäure gefärbt. Der überschüssige Farbstoff wird durch

10—15 min lange Bäder, abwechselnd in Methanol mit 10% Essigsäure und in 5%iger Essigsäure in 1—2 Std entfernt. Nach dem Trocknen an Luft wird mit Anisol durchsichtig gemacht (am besten durch Eintauchen über Nacht) und photometriert. Ergebnisse nach dieser Methode sollen noch veröffentlicht werden.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **49**, 79—114 (1958). Eidgen. Gesundheitsamt, Bern (Schweiz). K. CRUSE

Die Vitamin C-Bestimmung in Fruchtsäften führt K. DAMASCHKE[1] auf einfache Weise elektrochemisch durch. Mit der zur Sauerstoffmessung[2] entwickelten „Bioflux-Apparatur" mit Mikroplatinanode (0,1 cm^2 Oberfläche) und PbO_2-Elektrode aus einem alten Akkumulator als Kathode erhält der Verf. in verschiedenen Fruchtsäften in Citratpufferlösung vom p_H-Wert 3,5 oder 2,2 fast geradlinige Eichkurven. Zur *Aufstellung der Eichkurven* wird in das geschlossene Elektrodengefäß (Abb. 1), das mit Citratpufferlösung gefüllt ist, mit Hilfe einer Spritze über den Eichaufsatz ein Milliliter Saft nach dem anderen gegeben und der entsprechende Stromzuwachs an einem Mikroamperemeter abgelesen. Zum anderen wird dem Saft Vitamin C zugesetzt (100, 200 und 300 mg-%) und drittens eine Lösung von Ascorbinsäure (100 mg-%) zugegeben und dieselbe Messung durchgeführt. Zur *Bestimmung eines unbekannten Vitamin C-Gehaltes* gibt man in das mit Citratpufferlösung gefüllte Elektrodengefäß 1 ml des zu unter suchenden Saftes und kann sofort den Stromwert ablesen und die Vitamin C-Konzentration ermitteln. Schweflige Säure stört in den vorkommenden Größenordnungen die Bestimmung nicht.

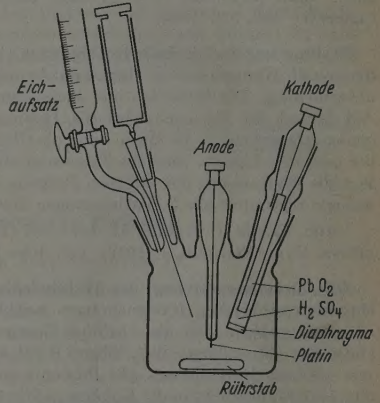


Abb. 1. Elektrodengefäß mit Eichaufsatz, Meßelektrode und Gegenelektrode im Diaphragma nach DAMASCHKE

[1] Fruchtsaft-Industrie **3**, 184—186 (1958). Bundesanst. Materialprüf., Berlin-Dahlem. — [2] TÖDT, F.: Elektrochemische Sauerstoffmessung, S. 159, 183, de Gruyter, Berlin, 1958. MARGOT ZIMMERMANN

Infrarot-spektroskopische Untersuchungen an Butter und Margarine haben H. LÜCK und H. KÜHN[1] vorgenommen. Hierzu wurde ein Beckman-IR-4-Spektralphotometer mit NaCl-Optik verwendet, das Messungen im Bereich von 1—15 μ erlaubt. Butter bzw. Margarine wurde mit CS_2 ausgeschüttelt, die Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Fett wurde in Mengen von 500 mg in 4,5 ml gereinigtem CS_2 gelöst. Dann wurde bei einer Schichtdicke von 0,180 mm gemessen. Bemerkenswert ist das Auftreten einer Bande zwischen 10,34 und 10,36 μ auch bei Butter, die auf die Anwesenheit einer trans-konfigurierten Kohlenstoffbindung hinweist. Veränderungen in Fetten bei der UV-Bestrahlung und beim Erhitzen lassen sich mit dieser Methodik verfolgen.

[1] Milchwissenschaft **13**, 457—463 (1958). Forsch.-Anstalt Lebensmittelchemie, München. L. ACKER